PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 12 — 15. Juni 1934. Redaktionsschluß für Nr. 14 am 1. Juli 1934. — 35. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

E. Lau und J. Johannesson, Die Breite der Neonlinien. S. 457.

F. Lihl, Änderung der Elementarzelle durch gerichtete Kräfte. S. 460.

L. Tarschisch, Versuch einer Theorie der Schmelz-, Rekristallisations- und polymorphen Umwandlungstemperatur. S. 469.

E. Rumpf, Über den Einfluß der Kontaktpotentiale auf Messungen mit Elektrometern II. S. 472.

M. Lang, Die Reynoldssche Zahl als Verhältniswert zwischen Quer- und Längsdruckgradienten. S. 475.

Berichte:

W. Ziegler, Die Dispersion und Absorption elektrischer Wellen. S. 476.

Zuschriften:

K. Wilde, Monochromatisierung von Lichtfiltern mit Hilfe der Rotationspolarisation. S. 503.

Besprechungen:

Abridged Scientific Publications from the Kodak Research Laboratories. XV. S. 504.

H. Haalck, Lehrbuch der angewandten Geophysik. S. 504.

Nachrichten. S. 504.

Gesuche. S. 504.

ABHANDLUNGEN.

Die Breite der Neonlinien.

Von E. Lau und J. Johannesson.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Die Breite der Spektrallinien setzt sich bekanntlich aus verschiedenen Teilen zusammen. Es kommt in erster Linie der Dopplereffekt in Frage, ferner die experimentell bekannte Stoßdämpfung und je nach den Bedingungen verschiedene Verbreiterungen, die auf Zeeman- und Starkeffekt beruhen. Ferner kommen Verbreiterungen in Frage, die durch die Schärfe der Terme bedingt sind; sie stehen vielleicht im Zusammenhang mit der Leuchtdauer. Wir bezeichnen sie, wie üblich, als natürliche Breite. Die Intensitätsverteilung dieser Verbreiterung scheint einer Resonanzkurve (auch Dispersionsverteilung genannt) zu entsprechen. Hierzu kommt noch die durch den Apparat bedingte Breite.

Sind nun Linien eines Spektrums verschieden breit, so ist sicher, daß, wenn die Verschiedenheit von der durch den Gang des Dopplereffekts bedingten Breite abweicht, die anderen Faktoren dabei eine Rolle spielen. Eine Entscheidung darüber, ob natürliche Breite dabei wesentlich ist, gibt nur der ganze Kurvenverlauf.

Schütz[1]) hat darauf hingewiesen, daß zwischen den im Sichtbaren liegenden Linien des Neonspektrums Unterschiede in der Linienbreite bestehen. Er erklärt diese durch die natürliche Breite. Gemeinsam mit Schillbach[1]) hat er darauf in einer eingehenden Untersuchung die natürliche Breite quantitativ ermittelt. Nach einem völlig anderen, wesentlich einfacheren Verfahren hatten wir inzwischen ebenfalls die natürliche Breite gemessen[2]). Beide Methoden haben gemeinsam, daß die natürliche Linienbreite nicht direkt gemessen, sondern aus Intensitätsmessungen am Fuß der Kurve erschlossen wird. Hierbei wird vorausgesetzt, daß es sich um eine Dispersionsverteilung handelt.

Daß diese Voraussetzung zutrifft, wird erst durch die vorliegende Arbeit wahrscheinlich gemacht.

Eine Diskussion der Ergebnisse zeigt, daß die Unterschiede in der Linienbreite auf alle Fälle so groß sind, daß eine Messung derselben mit hoch auflösenden Apparaten direkt möglich sein muß, wenn die betreffenden Linien in reiner Emission erscheinen. Die natürliche Halbweite überlagert sich dabei der Dopplerbreite und der durch das Auflösungsvermögen des Apparates bedingten Breite. Nach Abzug beider Werte ergibt sich, da Zeeman- und Starkeffekt bei diesen Linien bei unserer Anordnung nicht in Frage kommen, die natürliche Halbweite unmittelbar aus der gemessenen Halbweite. Besonders Differenzen zwischen natürlichen Halbweiten, wie sie nach den bisherigen Ergebnissen zu erwarten sind, müssen so nachweisbar sein. Eine direkte

1) W. Schütz, Naturwiss. **20**, 64, 1932.

1) W. Schütz, Ann. d. Phys. **18**, 705, 1933; H. Schillbach, Ann. d. Phys. **18**, 721, 1933.

2) E. Lau, O. Reichenheim u. J. Johannesson, Ann. d. Phys. **18**, 97, 1933.

Messung hat ferner das Interesse, daß durch einen Vergleich mit den früheren Werten nachgeprüft werden kann, ob der Kurvenverlauf als Dispersionsverteilung angenommen werden darf.

Wir benutzten als Lichtquelle ein Neonrohr von 1 mm lichter Weite, dessen Emission senkrecht zur Achse untersucht wurde. Es wurde mit etwa 2 mm Neon und zur Herabsetzung der Selbstabsorption[1]) mit einigen Prozenten H_2 gefüllt. Die Stromstärke betrug etwa 5 Milliampere. Für die Dopplerweite legten wir eine Temperatur von etwa 100° C zugrunde. Die Dopplerweite steigt mit Wurzel aus T abs. an, weshalb eine genauere Bestimmung der Temperatur nicht notwendig wurde. Ein solches Rohr sendet infolge der geringen Schichtdicke fast alle Linien in reiner Emission aus. Die stark selbstumkehrenden Linien wurden trotzdem bei unseren Messungen ausgeschaltet. Hieraus erklärt sich das Fehlen der früher gemessenen Linien 6506 und 6402, die für die früheren Messungen gerade geeignet waren. Es wurde gewöhnliches Neon benutzt; das Isotop 22 stört die Breitenmessung der Hauptlinien nicht, weil es bei reiner Emission sich nur als kleine Erhebung neben dem Fuß der Kurve bemerkbar macht. Als Spektroskop diente ein Multiplexinterferenzspektroskop. Die theoretische Auflösung unserer Plattenkombination[2]) bedingt eine Verbreiterung der Linien um $\Delta\nu$ = etwa 0,0015 cm^{-1}. Wir stellten durch Analyse der Feinstruktur der Hauptlinien der grünen *Hg*-Linie fest, daß diese theoretische Auflösung wohl nicht voll erreicht wird. Unter der Voraussetzung, daß die Linienbreite der *Hg*-Linien nur durch Dopplereffekt bedingt ist, müßte die Einsattelung zwischen den Linien der Feinstruktur der Hauptlinie noch etwas größer sein, als sie unsere Photometerkurven lieferten. Es kommt also noch eine Verbreiterung hinzu, die durch Mängel der Optik und durch photographische Effekte bedingt sein mag. Sie beträgt in unserem Fall maximal 0,0025 cm^{-1}. Dieser Wert setzt voraus, daß die natürliche Breite dieser *Hg*-Linie zu vernachlässigen ist. Wenn sie jedoch einen erheblichen Betrag haben sollte, so müßte die durch Mängel des Apparats bedingte Breite noch um diesen Betrag vermindert werden. Es stellt also die Gesamtverbreiterung durch den Apparat von 0,004 cm^{-1} einen Maximalbetrag dar.

Die erhaltenen Linien wurden mit einem Zeissschen Registrierphotometer photometriert und ihre Halbweiten unter Berücksichtigung der Schwärzungskurve gemessen. Die neuen und die früheren Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Werte der $\Delta\nu$ ($10^{-3} \cdot cm^{-1}$).

λ (ÅE)	Terme	Gemessene Halbweite ±3	Doppler Halbweite	Dispersionsverteilung (Halbweiten)			Werte von Schütz[2]) in 10^{-9} sek^{-1}
				Neue Werte	L. R. J.[1])	Schütz	
6717	$s_2 - p_5$	44	24	16	17,6	6,5	1,23 (1,02)
6678	$s_2 - p_4$	45	24,5	16,5	18,0	10	1,91 (1,65; 1,90; 1,86; 1,96)
6598	$s_2 - p_2$	45	25	16	17,3	6,6	1,26 (1,35; 0,77; 1,30)
6506	$s_4 - p_8$	—	—	—	9,4	—	—
6402	$s_3 - p_9$	—	—	—	8,4	—	—
6266	$s_5 - p_5$	37	26	7	—	—	—
6143	$s_5 - p_6$	39	26,5	6,5	—	—	—
6096	$s_4 - p_4$	38	27	7	—	1,55	0,29 (0,17; 0,36; 0,51; 0,16)
6074	$s_4 - p_3$	40	27	9	—	—	—
6029	$s_4 - p_2$	—	—	—	—	1,6	0,30
5945	$s_5 - p_4$	38	27,5	6,5	—	2,2	0,42 (0,50; 0,38)
5852	$s_2 - p_1$	45,5	28	13,5	21,0	—	—

1) Lau, Reichenheim, Johannesson.

2) Direkt aus Schütz-Schillbach entnommene Werte für 200 Milliampere und ganze Schichtlänge. Die übrigen Meßresultate sind in Klammern dahintergesetzt. Die in Spalte 7 enthaltenen Werte sind aus diesen umgerechnet (durch Division mit $2\pi c$).

1) Vgl. K. W. Meißner, Ann. d. Phys. **76**, 143, 1925, und E. Lau u. O. Reichenheim, Ann. d. Phys. **12**, 59, 1932.

2) Vgl. hierzu E. Lau, Zeitschr. f. Phys. **63**, 313, 1930; E. Lau u. E. Ritter, Zeitschr. f. Phys. **76**, 190, 1932; P. Görlich u. E. Lau, Zeitschr. f. Phys. **77**, 746, 1932; H. R. Schulz, Zeitschr. f. Instrumentenkd. **53**, 319, 1932. Der in dieser Abhandlung beschriebene Apparat wurde benutzt.

Man erkennt wieder die zwei Gruppen von Linien, die unter sich eine annähernd konstante Breitendifferenz haben. Die Linien 6717, 6678, 6598, 5852 sind breiter als die übrigen.

Es ergibt sich, daß unsere neuen Werte der natürlichen Breite mit unseren früheren Messungen nach der Umkehrmethode nahezu übereinstimmen. Eine Ausnahme bildet die Linie 5852. Nimmt man an, daß die Unterschiede beider Messungen durch Meßfehler bedingt sind, so wäre zu folgern, daß die natürliche Intensitätsverteilung der Linien tatsächlich eine Dispersionsverteilung ist. Ob der Schluß auch für die Linien 5852 aufrechterhalten werden kann, scheint uns bei der Größe der Abweichung zweifelhaft. Die Schützschen Werte dagegen sind erheblich kleiner. Schütz hat besonderen Wert auf die Differenz der breiteren Linien gegenüber den schmaleren gelegt, weil sich dadurch die Übergangswahrscheinlichkeit des unteren s_2-Zustandes bzw. die Resonatorenstärke der im Ultravioletten gelegenen Linie 736 ergibt. Die Differenz beträgt nach Schütz unter Berücksichtigung seiner gesamten Werte $4{,}2 \cdot 10^{-3} \pm 2{,}1\ \mathrm{cm}^{-1}$. Unser Wert ist im Mittel $8 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{cm}^{-1}$ und fällt also dicht über die obere Fehlergrenze der Werte von Schütz-Schillbach. Die Fehlergrenze bei unseren Messungen schätzen wir auf ± 3. Die Einzelwerte stellen Mittelwerte aus meist 2 oder 3 verschiedenen Ordnungen dar, die unter sich Abweichungen von etwa 3 ergeben. Das Mittel dürfte also wohl genauer sein. Weil wir jedoch noch mit der Möglichkeit anderer Unregelmäßigkeiten, die sich besonders aus der Unsicherheit des photographischen Schwellenwertes ergeben, rechnen, scheint uns die Fehlergrenze ± 3 angemessen. Ferner wurden Kontrollaufnahmen mit dem gleichen und einem anderen Plattensatz gemacht, die größere Fehler infolge Temperaturgang hätten erkennen lassen, wenn die Werte mehr als 3 abgewichen wären: es war aber gute Übereinstimmung vorhanden. Unter diesen Bedingungen dürften sich die Fehlergrenzen der beiden Messungen berühren.

Die absolute Größe der in obiger Tabelle angegebenen Halbweiten ergibt sich nur unter Berücksichtigung der erwähnten Korrektionsgrößen. Wenn diese größer anzusetzen wären, würden sich die Werte entsprechend verringern. Wir glauben indessen, für sie bereits Maximalwerte eingesetzt zu haben. Auffallend ist die gute Übereinstimmung mit unseren früheren Werten, die uns besonders bei den schmaleren Linien zuverlässig erscheinen, weil hier die Unstetigkeit der Intensitätsverteilung an der Stelle des Schnittpunktes zwischen Dopplereffekt- und Dispersionskurve besonders ausgeprägt ist. Wenn die Dispersionskurve im Verhältnis zur Dopplerkurve schmal ist, liegt der Schnittpunkt beider Kurven bei sehr niedrigen Intensitäten der Dopplerkurve. Diese fällt dann sehr steil ab, während die Dispersionskurve bereits sehr flach verläuft.

Wie die kleinen Werte[1]) von Schütz-Schillbach zu erklären sind, können wir nicht entscheiden. Ihre Meßbedingungen sind, wie sie selbst hervorheben, ungünstig, weil sie photographisch schwer zu messende Intensitätsunterschiede von z. B. 1 : 0,14 zu erfassen suchen, von denen der eine Wert an der Schwelle der Platte und der andere in der Gegend sehr großer Schwärzung liegt. Auch unsere Messungen, die nur Intensitätsunterschiede von 1 : 2 berücksichtigen, litten bereits unter der Unbestimmtheit des photographischen Schwellenwertes. Schütz hebt hervor, daß er zu Diskrepanzen kommt, wenn er andere Stellen seiner Kurven zur Berechnung der Halbweiten berücksichtigt. Er hat ferner in seiner Gleichung für die natürliche Halbweite erheblich mehr besonders zu bestimmende Faktoren, die alle eine gewisse Unsicherheit haben. Es fällt uns auf, daß er offenbar mit verhältnismäßig kleinen Reflexionswerten bei seiner Perot-Fabry-Apparatur gearbeitet hat, denn er gibt an, daß die durch den Apparat bedingte Breite 0,095 des Dispersionsgebiets beträgt, was einem Reflexionsvermögen von nur 75 Proz.[2]) entspricht. Die Auflösung ist dementsprechend klein, und die Korrektionsgrößen des Apparates sind wesentlich größer als die zu messenden Werte. Man könnte vermuten, daß die Differenzen zwischen den Messungen sich durch Unterschiede der Erregungsbedingungen aufklären. Dagegen spricht, daß Schütz seine Untersuchungsbedingungen weitgehend variiert hat, ohne Unterschiede zu erhalten. Auch die Erregungen der Linien bei unseren beiden Versuchsanordnungen waren verschieden; früher hatten wir eine Rohrweite von 5 mm, jetzt eine solche von 1 mm. Auch die Tatsache, daß die Differenz der Breiten bei Schütz-Schillbach und uns annähernd übereinstimmt, spricht für Unabhängigkeit von den Anregungsbedingungen. Schütz hat eine Rohrweite von 14 mm benutzt.

Bei unseren früheren Versuchen mit Selbstumkehr kann man auch den Verlauf der Absorptionslinie beurteilen. Die Einsattelung bei

1) Aus den Werten von Schütz folgt, daß die Schärfe der höheren $2p$-Terme erheblich größer ist als die des unteren s_9-Termes, während nach unseren Messungen beide Terme etwa die gleiche Unschärfe haben.

2) Vgl. P. P. Koch, Ann. d. Phys. **42**, 1, 1913.

den breiteren Linien ist weniger scharf als bei den schmalen. Wählt man sich unter den Linien der beiden Gruppen solche aus, bei denen die Einsattelung gleich tief ist, so ergeben sich z. B. für den Abstand der Ränder für die breiteren Linien im Mittel $\Delta\nu = 0{,}070\ \mathrm{cm}^{-1}$, für die schmaleren Linien $\Delta\nu = 0{,}050\ \mathrm{cm}^{-1}$. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Absorptionslinien gleichfalls die Breitenunterschiede aufweisen wie die Emissionslinien.

Es handelt sich demnach bei den Breiteunterschieden nicht um eine Beeinflussung der Linien durch verschiedene Entladungsbedingungen, sondern die verschiedene Linienbreite scheint eine Eigenschaft der Linien selbst zu sein.

Wir verweisen wegen der Theorie auf die Arbeit von Schütz. J. Stark hat in einer Aussprache auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die Kräfte von außen, welche das Elektron zum Verlassen des oberen Zustandes bringen, die Frequenz der Emission aus dem Übergang zwischen den zwei Zuständen beeinflussen und somit entsprechend ihrem Wechsel von Atom zu Atom die Frequenz verbreitern.

Zusammenfassung.

1. Die früher nur aus Messungen am Fuß der Intensitätsverteilung geschlossenen natürlichen Halbweiten (Dispersionsverteilung) der Neonlinien lassen sich bei genügender Auflösung auch durch Messungen der Breite an der Stelle der halben Intensität bestimmen.
2. In Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen ergeben sich diejenigen Linien, deren unterer Zustand ein s_2-Term ist, als wesentlich breiter als die übrigen Linien.
3. Die absoluten Werte der natürlichen Linienbreiten (Dispersionsverteilung) sind in guter Übereinstimmung mit unserer früheren Untersuchung, ergeben sich aber als 2- bis 5mal größer als die von Schütz-Schillbach gefundenen.
4. Die erhaltenen Werte erweisen sich, wie auch Schütz-Schillbach fanden, als unabhängig von den Erregungsbedingungen, insbesondere zeigen die Absorptionslinien dasselbe Verhalten wie die Emissionslinien.

Die Verfasser danken der Notgemeinschaft, daß sie Herrn Johannesson durch ein Stipendium die Teilnahme an der Arbeit ermöglichte.

(Eingegangen 11. Mai 1934.)

Änderung der Elementarzelle durch gerichtete Kräfte.

Von F. Lihl.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit soll sein, zu zeigen, daß die Symmetrie des Kristallgitters durch Einlagerung von Fremdatomen sowie unter dem Einfluß einer gerichteten Beanspruchung eine Änderung erfährt. Mit Hilfe von Untersuchungen nach dem Debye-Scherrer- und Kegel-Reflexionsverfahren werden die Extremwerte der Netzebenenabstände in Beziehung zu der die Verformung bedingenden Kraft gebracht. Schließlich wird untersucht, ob aus der Vermessung einer Interferenzlinie eines legierten oder verformten Materials ein Schluß auf die Änderung des Gitterparameters erlaubt ist.

I. Versuchsdurchführung.

a) Aufnahmeverfahren und Material.

Um die Resultate möglichst durchsichtig gestalten zu können, ist es zweckmäßig, als Untersuchungsgegenstand ein Material zu wählen, das in einem möglichst hochsymmetrischen, also womöglich im kubischen System kristallisiert. Ferner wird es nötig sein, um keine Überschneidung der Interferenzlinien befürchten zu müssen, einen kleinen Gitterparameter vorauszusetzen. Da die meisten Untersuchungen an α-Eisen durchgeführt wurden, für welches auch die eben angeführten Bedingungen zutreffen, wurde es auch hier als Untersuchungsgegenstand herangezogen.

Bezüglich der Frage nach dem Aufnahmeverfahren muß folgendes bedacht werden: Prinzipiell können die drei Rückstrahlverfahren (Planfilm-, Kegel-, Zylinder-Reflexionsverfahren) unter Zugrundelegung der vom Verfasser[1]) abgeleiteten Korrekturformeln für die Innen- und Außenkanten der Interferenzlinien zur Anwendung kommen. Von diesen drei Verfahren wird man wegen der Linienarmut der Planfilm-Reflexionsdiagramme wohl nur das Kegel- oder Zylinder-Reflexionsverfahren mit Erfolg verwenden. Nichtsdestoweniger gelangt aber auch bei diesen beiden Verfahren die (002)-Interferenzlinie nicht mehr zur Abbildung. Aus diesem Grunde wurde auf eine Untersuchung nach einem Rückstrahlverfahren verzichtet und die in Frage kommenden Aufnahmen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren angefertigt, für welches Verfasser[2]) ebenfalls die grundlegenden Korrekturformeln abgeleitet hat. Das Kegel-Reflexionsverfahren[3]) kam nur insofern zur

1) F. Lihl, Ann. d. Phys. (5), **19**, 305–334, 1934.
2) F. Lihl, Zeitschr. f. Krist. **83**, 193–221, 1932.
3) F. Regler, Zeitschr. f. Phys. **74**, 547–564, 1932.

Verwendung, um den aus den Debye-Scherrer-Diagrammen erhaltenen Werten für die Netzebenenabstände Werte für die radiale Interferenzlinienbreite der Kegel-Reflexionsdiagramme zuordnen zu können und um die Übereinstimmung der nach beiden Methoden gewonnenen Resultate zu überprüfen.

Sämtliche Untersuchungen wurden mit großem Brennfleck der Röntgenröhre und mit einer horizontalen Spaltblende in der vom Verfasser in der oben zitierten Arbeit angegebenen Anordnung ausgeführt. Der Grund für die Verwendung einer Spaltblende, trotz der gegenüber einer Rundblende wesentlich längeren Expositionszeit, liegt vor allem darin, daß die Spaltblende eine gleichmäßigere Verteilung der Linienintensität über die Interferenzlinie in äquatorialer Richtung gewährleistet, was für die exakte Vermessung von Interferenzlinien verformter Materialien von großer Bedeutung ist.

Wegen der geringen Breite der verwendeten Spaltblende — sie betrug ungefähr 0,02 cm — mußte das zu untersuchende Material möglichst feinkörnig sein. Da Eisen im spannungsfrei geglühten Zustand meist grobkristallin ist, wurde die Erfahrung verwertet, wonach durch Zusätze von anderen Elementen, wie *Cr*, eine Kornverfeinerung eintritt. Außerdem kann durch die Wahl einer Legierung untersucht werden, wie sich eine Einlagerung von Fremdatomen auf das Kristallgitter auswirkt. Die chemische Analyse des untersuchten Stahls lautet:

Cr	1,67 Proz.
Mn	0,27 „
C	0,81 „
Si	0,24 „
S	0,008 „

Das Material wurde nun zu Probestäben von rechteckigem Querschnitt 3 × 10 mm und 25 cm Länge ausgewalzt, einem langdauernden Glühprozeß über dem A_3-Punkt unterworfen und bei langsam abklingender Temperatur im Ofen erkaltet. Der Rückgang der durch den Walzprozeß hervorgerufenen Gitterstörungen wurde ständig röntgenographisch mit Hilfe von Aufnahmen nach dem Kegel-Reflexionsverfahren überprüft, und zwar wurde der Glühvorgang so lange wiederholt, bis keine Abnahme der Linienbreiten mehr bemerkt werden konnte. Die so weitgehendst entspannten Probestäbe wurden nun in einer Amslerschen Festigkeitsmaschine verschieden vorgereckt, eine Minute auf der entsprechenden Beanspruchung gehalten und nachher wieder ausgespannt. Die Bezeichnung der Stäbe erfolgte gegen die höheren Beanspruchungen hin steigend mit den Nummern 1–6. Es stammt der Probestab 1 vom entspannten Material; die Probestäbe mit den Nummern 2, 3, 4, 5 wurden mit 41,1, 46,3, 49,7, 55,3 kg/mm² vorgereckt, während der mit 6 bezeichnete Stab bei einer Beanspruchung von 58,4 kg/mm² zum Bruch gebracht wurde. Die mittlere Streckgrenze lag bei 35,3 kg/mm².

b) Aufnahmebedingungen.

Von allen 6 Probestäben wurde nach Entfernung des anhaftenden Zunders und nach oberflächlichem Abätzen immer von der Stabmitte ein Röntgendiagramm nach dem Kegel-Reflexionsverfahren angefertigt unter der Wahl folgender Aufnahmebedingungen:

Strahlenquelle: Seemannsche Glühkathodenröntgenröhre.
Strahlung: FeK_α-Strahlung.
Öffnungswinkel des Kegels: 60°.
Blende: kreisförmig, Durchmesser 0,21 cm.
Blendenlänge: 5,7 cm.
Kegelscheitel-Präparatdistanz: 7,4 cm.
Abstand der Vorderblende vom Präparat: 7,4 cm.
Belichtungszeit: 2 Minuten bei 40 mA und 25 kV_{max}.

Aus der nach dem Kegel-Reflexionsverfahren untersuchten Stelle wurde nun von jedem Probestab ein zylindrisches Stäbchen mit zur Kraftrichtung paralleler Achse herausgearbeitet, und zur Beseitigung der durch den Bearbeitungsvorgang hervorgerufenen oberflächlichen Verformungen sorgfältig um ungefähr 0,04 cm seines Durchmessers abgeätzt. Auch eine Verbiegung des Stäbchens bei der Bearbeitung mußte vermieden werden. Die höchste zugelassene Abweichung des Stäbchenquerschnittes von der Kreisform betrug ± 0,001 cm. Die Ausführung der Debye-Scherrer-Untersuchungen erfolgte in einer Präzisions-Debye-Scherrer-Kamera nach F. Regler[1]) unter kontinuierlichem Drehen des Präparates. Trotz dieser Maßnahme[2]) waren aber besonders bei den ersten Diagrammen die Interferenzlinien in feine Punkte aufgelöst, die einer schwach geschwärzten, aber dennoch eindeutig vermeßbaren Linie überlagert waren, so daß keine Beeinträchtigung der Meßgenauigkeit befürchtet werden mußte. Erst mit zunehmender Verformung werden diese Interferenzpunkte

1) F. Regler, Physik. Zeitschr. **32**, 681, 1931, H. 17.

2) Das Verfahren könnte noch insofern eine Verbesserung erfahren, daß mit dem Drehen des Präparates gleichzeitig ein Heben und Senken desselben erfolgt. Dieser Vorgang ist aber bei derartigen Untersuchungen nur in einem verhältnismäßig geringen Bereich durchführbar, da die Verteilung der Gitterstörungen entlang des Probestabes inhomogen ist.

breiter und verfließen schließlich zu einer homogen geschwärzten Linie. Als Aufnahmedaten seien angegeben:

Länge der vorderen Spaltblende . .	0,17 cm
Länge der rückwärtigen Spaltblende	0,3 ,,
Distanz der beiden Blenden	6,0 ,,
Distanz Vorderblende-Präparat . .	6,97 ,,
Radius der Debye-Kamera	2,852 ± 0,002 ,,
Filmdicke	0,0223 ,,
$\lambda_{FeK_{\alpha_1}}$	1,932 ÅE
$\lambda_{FeK_{\alpha_2}}$	1,936 ,,

Belichtungszeit 2 Stunden bei 40 mA und 25 kV_{max}.

Die Präparatdurchmesser, die von Stäbchen zu Stäbchen verschieden waren, sind immer zu Beginn der später folgenden Tabellen angegeben.

c) Auswertung der Diagramme.

Vorerst sei noch kurz folgendes bemerkt. Entgegen einer von anderen Autoren vertretenen Ansicht von der „Unschärfe der Interferenzlinien gestörter Gitter" konnte Verfasser bei subjektiver Vermessung im Fraunhoferschen Mikrometer unter Einhaltung der eingangs erwähnten Aufnahmebedingungen immer den Beginn der Linienschwärzung eindeutig erkennen. Auch mittels des viel unempfindlicheren lichtelektrischen Photometers konnte die scharfe Begrenzung der Interferenzlinien öfter mit Erfolg nachgewiesen werden. Allerdings können ungeeignete Aufnahmebedingungen, wie zu kleiner Fokus der Röntgenröhre, der nicht die gesamte Blendenöffnung erfüllt, leicht eine Unschärfe vortäuschen. Aus diesem Grunde scheint auch die Verwendung einer Ionenröhre für derartige Untersuchungen keine befriedigenden Resultate zu liefern.

Die Kegel-Reflexionsdiagramme wurden bezüglich der radialen Breite der Interferenzlinien vermessen und sind diese Werte für die (112)α- und (022)α-Interferenzlinie in Abhängigkeit von der Beanspruchung in kg/mm² eingetragen und in den Fig. 1a für die (112)α- und 1b für die (022)α-Interferenzlinie graphisch dargestellt. Die beiden Kurvenzüge zeigen das schon von ähnlichen Untersuchungen[1]) bekannte Aussehen. Im Gebiet der elastischen Verformung ist die Zunahme der radialen Interferenzlinienbreite mit der Größe der Beanspruchung in kg/mm² gering, während diese Zunahme im Gebiet der bildsamen Formänderung beträchtlich höhere Werte erreicht. In beiden Gebieten, die durch die Streckgrenze getrennt sind, sind diese Abhängigkeiten linear.

1) F. Regler, Mitteilungen des Techn. Versuchsamtes **21**, 34, 1932; Ergebnisse der techn. Röntgenkunde **3**, 186, 1933.

Tabelle I.

Die Abhängigkeit der Breiten der (112)α- und (022)α-Interferenzlinie von der Beanspruchung in kg/mm².

Bezeichnung des Probestabes	Beanspruchung in kg/mm²	$B_{(112)}$ in mm	$B_{(022)}$ in mm
1	0	1,87	3,28
2	41,1	2,48	4,44
3	46,3	2,91	5,44
4	49,7	3,17	5,91
5	55,3	3,60	6,96
6	58,4	3,83	7,38

Die Vermessung der Debye-Scherrer-Diagramme erfolgte ebenfalls im Fraunhoferschen Mikrometer. Die Aufnahme wurde bezüglich der Lage der Außen- und Innenkanten

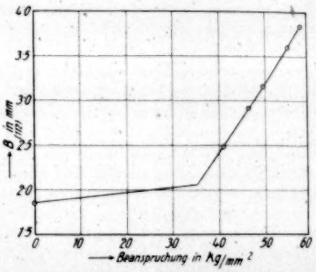


Fig. 1a. Abhängigkeit der Breite der (112)α-Interferenzlinie von der Beanspruchung in kg/mm².

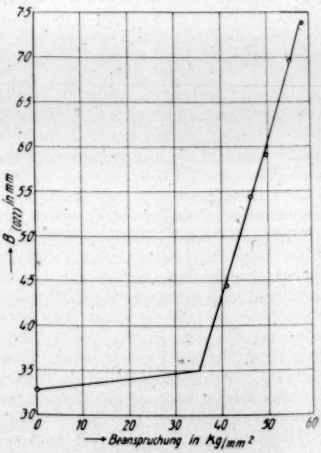


Fig. 1b. Abhängigkeit der Breite der (022)α-Interferenzlinie von der Beanspruchung in kg/mm².

mehrmals genauestens vermessen und wurde über die erhaltenen Werte, die keine erheblichen Abweichungen voneinander aufwiesen, gemittelt. Von großer Wichtigkeit bei solchen Präzisionsaufnahmen ist die Berücksichtigung der Filmschrumpfung. Diese konnte dadurch in Rechnung gezogen werden, daß vor dem Entwickeln Marken, deren Distanz l exakt bekannt ist, auf den Film kopiert wurden. Ist der Abstand dieser beiden Marken auf dem Film nach dem Negativprozeß zu l' bestimmt, dann soll der Quotient

$$\frac{l}{l'} = \varkappa$$

der Schrumpfungskoeffizient genannt werden. Mit diesem Faktor $\varkappa$, der zu Beginn jeder der Tabellen II–VII und IX vermerkt ist, hat man also die gemessene Liniendistanz „b_{gem}" zu multiplizieren, um den wahren Abstand „b_{korr}" zu erhalten. Es ist also

$$b_{korr} = \varkappa \cdot b_{gem}.$$

Ein Vergleich der einzelnen Werte für $\varkappa$ zeigt recht beträchtliche Abweichungen, die keineswegs mehr vernachlässigt werden dürfen. Die Fehler bei Annahme einer gleichmäßigen Filmschrumpfung würden im untersuchten Fall bereits die dritte Dezimale in d beeinflußen.

Mit den so korrigierten Linienabständen wird nun unter Berücksichtigung der Kameraabmessungen der Winkel ϑ_1 berechnet. Den wahren Beugungswinkel ϑ erhält man nun nach Anwendung der Korrekturformeln des Verfassers[1]) für ein für Röntgenstrahlen vollkommen undurchsichtiges Präparat[2]) gemäß der Gleichung:

$$\vartheta_1 - \vartheta = \tfrac{1}{2}\Phi. \qquad (1)$$

Für die Innenkanten ist Φ_0 gegeben durch

$$\Phi_0 = \frac{\varrho - f}{D} + \arcsin\frac{\varrho}{R}\cos 2\vartheta, \qquad (2)$$

während sich für die Außenkanten ein $\overline{\Phi}$ zu

$$\left.\begin{aligned}\overline{\Phi} = {} & \frac{1}{D}\left[\varrho\frac{C+\cos 2\vartheta}{\sqrt{1+2C\cos 2\vartheta+C^2}}+f\right] \\ & + \arcsin\frac{\varrho}{R}\frac{1+C\cos 2\vartheta}{\sqrt{1+2C\cos 2\vartheta+C^2}}\end{aligned}\right| \qquad (3)$$

errechnet, wobei

$$C^2 = \frac{R^2-\varrho^2}{D^2+f^2-\varrho^2}. \qquad (4)$$

In diesen Gleichungen bedeuten:

2ϱ den Präparatdurchmesser,

D den senkrechten Abstand der vorderen Spaltblende von der Präparatmitte,

$2f$ die Länge des Spaltes,

R den Radius des Filmzylinders,

ϑ den Beugungswinkel.

Mit Hilfe dieser Gleichungen wurden nun für die untersuchten Stäbchendurchmesser die Korrekturgrößen $\frac{1}{2}\Phi_0$ und $\frac{1}{2}\overline{\Phi}$ in Abhängigkeit von ϑ berechnet und graphisch dargestellt. Aus diesen Eichkurven sind dann nach dem vom Verfasser angegebenen Auswertungsverfahren[1]) für die untersuchten Beugungswinkel die entsprechenden Korrekturen abzulesen. Diese sind in den Tabellen in den Spalten $\frac{1}{2}\Phi_0$ bzw. $\frac{1}{2}\overline{\Phi}$ eingetragen.

Ist auch diese Winkelkorrektur angebracht, dann errechnet sich gemäß der Braggschen Gleichung der Netzebenenabstand d, und zwar folgt aus den Innenkanten immer der größte Wert d_{max}, aus den Außenkanten dagegen der kleinste Wert d_{min}, wobei für d_{max} immer die K_{α_1}-, für d_{min} dagegen die K_{α_2}-Strahlung berücksichtigt werden muß. Diese Berechnung ist in den Tabellen II–VII a und b wiedergegeben, und zwar enthalten die Tabellen a die Auswertung der Innenkanten, die Tabellen b die der Außenkanten.

Tabellen II–VII.

Auswertung der Debye-Scherrer-Diagramme verschieden beanspruchter Stahlproben (Röntgenstrahlenrichtung senkrecht zur Kraftrichtung.)

Tabelle II.

Probestab 1.

$2\varrho = 1{,}07$ mm, $\varkappa = 1{,}0027$.

a)

$(h_1h_2h_3)$	b_{gem}	b_{korr}	ϑ_1	$\frac{1}{2}\Phi_0$	ϑ	d_{max}
(002) α	85,11	85,34	42,70	−0,08	42,78	1,422$_5$
(112) α	111,35	111,65	55,86	−0,33	56,19	1,162$_8$
(022) α	143,58	143,97	72,03	−0,57	72,60	1,012$_4$

b)

$(h_1h_2h_3)$	b_{gem}	b_{korr}	ϑ_1	$\frac{1}{2}\overline{\Phi}$	ϑ	d_{min}
(002) α	87,83	88,07	44,06	0,95	43,11	1,416$_9$
(112) α	114,22	114,53	57,30	0,84	56,46	1,161$_7$
(022) α	147,79	148,19	74,14	0,72	73,42	1,010$_3$

1) F. Lihl, Zeitschr. f. Krist. **83**, 1932, Gleichung (9), (21), (25).

2) Die Berücksichtigung der Eindringtiefe der verwendeten charakteristischen *Fe-K*α-Strahlung, die sich nur auf die Innenkanten der Linien auswirken könnte, erwies sich als unnötig, da der Präparatdurchmesser nur mit einer Genauigkeit von 0,001 cm angegeben ist.

1) F. Lihl, Zeitschr. f. Krist. **83**, 214, 1932.

Tabelle III.
Probestab 2.
$2\varrho = 1{,}29$ mm, $\varkappa = 1{,}0040$.

a)

$(h_1h_2h_3)$	b_{gem}	b_{korr}	ϑ_1	$\frac{1}{2}\Phi_0$	ϑ	d_{max}
(002) α	84,96	85,30	42,68	−0,03	42,71	1,424$_5$
(112) α	110,90	111,35	55,71	−0,33	56,04	1,164$_9$
(022) α	142,65	143,22	71,65	−0,62	72,27	1,014$_4$

b)

$(h_1h_2h_3)$	b_{gem}	b_{korr}	ϑ_1	$\frac{1}{2}\bar{\Phi}$	ϑ	d_{min}
(002) α	88,02	88,37	44,21	1,08	43,13	1,416$_3$
(112) α	115,03	115,49	57,78	0,94	56,84	1,156$_7$
(022) α	148,76	149,36	74,73	0,80	73,93	1,007$_7$

Tabelle IV.
Probestab 3.
$2\varrho = 0{,}75$ mm, $\varkappa = 1{,}0046$.

a)

$(h_1h_2h_3)$	b_{gem}	b_{korr}	ϑ_1	$\frac{1}{2}\Phi_0$	ϑ	d_{max}
(002) α	84,35	84,74	42,40	−0,16	42,56	1,428$_6$
(112) α	110,68	111,19	55,63	−0,33	55,96	1,166$_0$
(022) α	142,53	143,19	71,64	−0,50	72,14	1,015$_1$

b)

$(h_1h_2h_3)$	b_{gem}	b_{korr}	ϑ_1	$\frac{1}{2}\bar{\Phi}$	ϑ	d_{min}
(002) α	87,40	87,80	43,93	0,76	43,17	1,415$_4$
(112) α	114,73	115,26	57,67	0,69	56,98	1,154$_8$
(022) α	149,19	149,88	74,99	0,61	74,38	1,005$_4$

Tabelle V.
Probestab 4.
$2\varrho = 1{,}49$ mm, $\varkappa = 1{,}0019$.

a)

$(h_1h_2h_3)$	b_{gem}	b_{korr}	ϑ_1	$\frac{1}{2}\Phi_0$	ϑ	d_{max}
(002) α	84,95	85,11	42,58	0,03	42,55	1,429$_2$
(112) α	110,88	111,09	55,58	−0,32	55,90	1,166$_8$
(022) α	142,30	142,57	71,33	−0,65	71,98	1,016$_6$

b)

$(h_1h_2h_3)$	b_{gem}	b_{korr}	ϑ_1	$\frac{1}{2}\bar{\Phi}$	ϑ	d_{min}
(002) α	88,62	88,79	44,42	1,15	43,27	1,412$_8$
(112) α	116,02	116,24	58,16	1,00	57,16	1,152$_5$
(022) α	150,06	150,35	75,22	0,86	74,36	1,005$_8$

Tabelle VI.
Probestab 5.
$2\varrho = 1{,}14$ mm, $\varkappa = 1{,}0035$.

a)

$(h_1h_2h_3)$	b_{gem}	b_{korr}	ϑ_1	$\frac{1}{2}\Phi_0$	ϑ	d_{max}
(002) α	84,37	84,67	42,36	−0,06	42,42	1,432$_5$
(112) α	110,40	110,79	55,43	−0,32	55,75	1,168$_9$
(022) α	141,68	142,18	71,13	−0,57	71,70	1,017$_7$

b)

$(h_1h_2h_3)$	b_{gem}	b_{korr}	ϑ_1	$\frac{1}{2}\bar{\Phi}$	ϑ	d_{min}
(002) α	88,17	88,48	44,27	0,97	43,30	1,412$_1$
(112) α	116,00	116,41	58,24	0,86	57,38	1,149$_8$
(022) α	150,44	150,97	75,53	0,74	74,79	1,003$_4$

Tabelle VII.
Probestab 6.
$2\varrho = 0{,}75$ mm, $\varkappa = 1{,}0026$.

a)

$(h_1h_2h_3)$	b_{gem}	b_{korr}	ϑ_1	$\frac{1}{2}\Phi_0$	ϑ	d_{max}
(002) α	84,06	84,28	42,17	−0,16	42,33	1,434$_7$
(112) α	110,34	110,63	55,35	−0,33	55,68	1,169$_3$
(022) α	141,71	142,08	71,08	−0,49	71,57	1,018$_3$

b)

$(h_1h_2h_3)$	b_{gem}	b_{korr}	ϑ_1	$\frac{1}{2}\bar{\Phi}$	ϑ	d_{min}
(002) α	87,96	88,19	44,12	0,76	43,36	1,410$_4$
(112) α	115,91	116,21	58,14	0,68	57,46	1,148$_4$
(022) α	150,53	150,92	75,51	0,62	74,89	1,003$_0$

Vermessen wurden nur die durch Beugung der charakteristischen K_α-Strahlung an den Netzebenenscharen erhaltenen Interferenzlinien. Auch von einer Vermessung der (011)-Interferenzlinie konnte abgesehen werden, da bei den niedrigen Interferenzwinkeln kleine Meßfehler

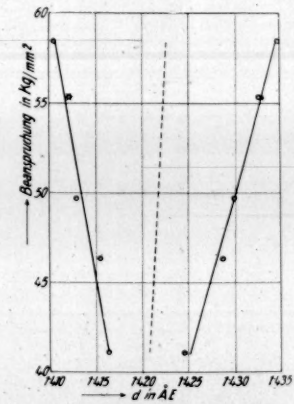


Fig. 2. Zusammenhang zwischen den aus den Debye-Scherrer-Diagrammen errechneten Netzebenenabständen d_{min} und d_{max} der (002)α-Interferenzlinie und der Beanspruchung des Probestabes in kg/mm².

das Resultat in starkem Maße beeinflussen können und daher niemals die Meßgenauigkeit der zweiten Ordnung dieser Netzebenenschar erreicht wird.

Die graphische Darstellung dieser Ergebnisse zeigen die Fig. 2, 3 und 4, und zwar erfolgte in den Fig. 3 und 4 die Zuordnung der errechneten Werte zu den Linienbreiten der Kegel-Reflexionsdiagramme nach Tabelle I. Da ein derartiger Zusammenhang für die (002)-Interferenzlinie fehlt, wurden die Werte im Gebiet der bildsamen Verformung in Abhängigkeit von der Beanspruchung des Probestabes in kg/mm² aufgetragen (Fig. 2). Der Nullwert ist wegen des Knickes an der Streckgrenze nicht eingezeichnet.

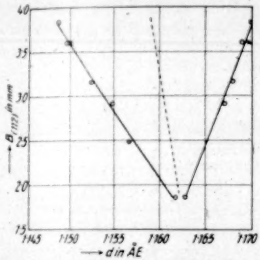


Fig. 3. Zusammenhang zwischen den aus den Debye-Scherrer-Diagrammen errechneten Netzebenenabständen d_{min} und d_{max} und den nach den Kegel-Reflexionsdiagrammen erhaltenen Werten für die Linienbreite [für die (112)α-Interferenzlinie].

II. Ergebnisse.

a) Vergleich der nach dem Debye-Scherrer- und dem Kegel-Reflexionsverfahren erhaltenen Ergebnisse.

Zunächst soll noch die zahlenmäßige Übereinstimmung der errechneten Schwankungen der Netzebenenabstände mit den aus den Kegel-Reflexionsdiagrammen vermessenen Linienbreiten für die Interferenzlinie (112)α und (022)α geprüft werden. Nach Untersuchungen des Verfassers[1]) sind bezüglich der Auswirkung der Divergenz bei Aufnahmen nach Rückstrahlverfahren im gesamten zur Verfügung stehenden Winkelbereich $45° \leqq \vartheta \leqq 90°$ meist drei Gebiete zu unterscheiden:

1. Das Gebiet A, in dem die divergenten primären Röntgenstrahlen keinen Beitrag zur Linienverbreiterung liefern.
2. Das Gebiet B des zunehmenden Einflusses der Divergenz bis zu dem durch die Blendendimensionen bestimmten größten Wert.
3. Den Bereich C, in dem dieser Wert konstant beibehalten wird.

Bezeichnet man mit:

2α den Öffnungswinkel des Kegels,
a den senkrechten Abstand der Vorderblende vom Präparat,
c den senkrechten Abstand des Kegelscheitels vom Präparat,
b die Länge der Kreisblende,
$2r$ ihren Durchmesser,
β das Supplement von 2ϑ,
ψ den Divergenzwinkel,

und ist R der Abstand des Auftreffpunktes des gebeugten Röntgenstrahles vom Kegelscheitel, dann ist der Zusammenhang zwischen diesen Größen durch folgende Gleichung gegeben:

$$R = \frac{c\,\mathrm{tg}\,(\beta - \psi) + a\,\mathrm{tg}\,\psi - r}{\sin\alpha + \cos\alpha\,\mathrm{tg}\,(\beta - \psi)}. \qquad (5)$$

Zur Berechnung von R_{min} ist der Divergenzwinkel ψ für kleine Winkel β zunächst Null zu setzen, nimmt dann bei einem Winkel β, der durch die Gleichung

$$\left.\begin{aligned} &\mathrm{tg}^2\beta - \frac{a\cos\alpha}{c\sin\alpha + r\cos\alpha}\,\mathrm{tg}\,\beta + 1 \\ &- \frac{a\sin\alpha}{c\sin\alpha + r\cos\alpha} = 0 \end{aligned}\right| \qquad (6)$$

definiert ist, gemäß

$$\left.\begin{aligned} &\psi^2 + 2\psi\,\frac{\cos\alpha\,\mathrm{tg}\,\beta + \sin\alpha}{\sin\alpha\,\mathrm{tg}\,\beta - \cos\alpha} + \frac{1}{a\,\mathrm{tg}\,\beta} \\ &\left[(a - c - r\,\mathrm{tg}\,\beta)\,\frac{\cos\alpha\,\mathrm{tg}\,\beta + \sin\alpha}{\sin\alpha\,\mathrm{tg}\,\beta - \cos\alpha} - (c\,\mathrm{tg}\,\beta - r)\right] = 0 \end{aligned}\right| \qquad (7)$$

bis zum Höchstwert

$$\psi_{max} = \frac{2r}{b}$$

zu, der dann für alle größeren Winkel β konstant bleibt. Für die untersuchten Aufnahmebedingungen liefern im Bereich der kleinen Winkel β bis $\beta = 59{,}2°$ die divergenten Strahlen keinen Beitrag zur Linienbegrenzung. Von $\beta = 59{,}2°$ an nimmt der Einfluß der Divergenz zu und erreicht sein Maximum bei $\beta = 63{,}5°$, welcher Wert für alle größeren Winkel β beibehalten wird.

Für R_{max} ist bis ungefähr $\beta = 59°$ $\psi = 0$, für alle größeren Winkel dagegen $\psi = -\frac{2r}{b}$. Ferner ist r mit negativem Vorzeichen einzuführen.

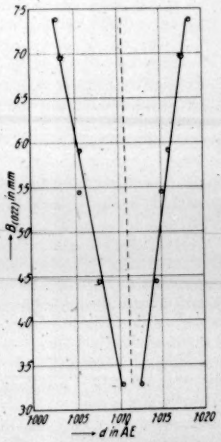


Fig. 4. Zusammenhang zwischen den aus den Debye-Scherrer-Diagrammen errechneten Netzebenenabständen d_{min} und d_{max} und den nach den Kegel-Reflexionsdiagrammen erhaltenen Werten für die Linienbreite [für die (022)α-Interferenzlinie].

[1]) F. Lihl, Ann. d. Phys. (5), **19**, 305–334, 1934. I. Abschnitt Gl. (3), (7), (8).

Bezüglich der untersuchten Interferenzlinien erkennen wir also, daß die (022)-Linie in den Bereich A, die (112)-Linie dagegen in den Bereich C zu liegen kommt.

Berechnen wir nun mit Hilfe der aus den Debye-Scherrer-Untersuchungen gewonnenen Interferenzwinkel ϑ die Differenzen

$$R_{max} - R_{min} = B$$

für die beiden Interferenzlinien, so erhalten wir die Werte $B_{(112)\,ber}$ bzw. $B_{(022)\,ber}$, die aus Tabelle VIII unter Gegenüberstellung der Werte B_{gem} nach Tabelle I zu ersehen sind.

Tabelle VIII.

Vergleich der berechneten Breiten „B_{ber}" mit den gemessenen Breiten „B_{gem}" in mm für die (112)α- und (022)α-Interferenzlinie.

Bezeichnung des Probestabes	$B_{(112)\,ber}$	$B_{(112)\,gem}$	$B_{(022)\,ber}$	$B_{(022)\,gem}$
1	1,82	1,87	3,25	3,28
2	2,53	2,48	4,60	4,44
3	2,80	2,91	5,57	5,44
4	3,14	3,17	5,73	5,91
5	3,58	3,60	6,95	6,96
6	3,79	3,83	7,32	7,38

Die gute Übereinstimmung dieser Werte, trotz der nur mit einer Genauigkeit von 0,1 cm bestimmten Distanz der Vorderblende von der Präparatoberfläche (die Abweichungen liegen innerhalb der Meßgenauigkeit) kann als Beweis für die früher aufgestellte Behauptung der scharfen Linienbegrenzung und auch dafür, daß ihr tatsächlich physikalische Bedeutung zukommt, gewertet werden.

b) Änderung des Kristallgitters durch Einlagerung von Fremdatomen.

An den Fig. 3, 4, 5 ist bemerkenswert, daß die beiden Geraden nicht den gleichen Anfangspunkt haben, was als Beweis dafür anzusehen ist, daß das Kristallgitter des legierten Stahls nicht mehr durch ein einfaches kubisches Gitter beschrieben werden kann. Eine kurze Rechnung lehrt ferner, daß das Kristallgitter des Ausgangsmaterials auch keinem der bekannten rechtwinkligen Systeme angehört. Da aber die Zahl der zur Verfügung stehenden Gleichungen zur Bestimmung eines schiefwinkligen Systems nicht ausreicht, muß auf eine derartige Berechnung verzichtet werden.

In Verallgemeinerung dieser Ergebnisse scheint die Annahme berechtigt, daß das Kristallgitter einer beliebigen Legierung nicht mehr dem System des Ausgangselementes angehören muß, eine Erkenntnis, die beim Studium von Legierungen nicht unbeachtet bleiben darf. Als Stütze dieser Behauptung diene die Beobachtung, daß bei allen untersuchten Stahlsorten trotz langdauerndem Glühen über dem A_g-Punkt immer eine höhere Interferenzlinienbreite als die für ein exakt kubisches Gitter berechnete, erhalten wurde. Schließlich findet auch F. Wever[1]), daß die Interferenzlinien legierter Stähle „auch im weichgeglühten Zustand verhältnismäßig unscharf" – also verbreitert – sind. Die Linienverbreiterung kann folgendermaßen erklärt werden. Da die Dimensionen der Elementarzelle nicht erheblich vom ideal kubischen System abweichen, wird wohl noch keine Trennung der Linien, die man durch alle für das Kristallsystem möglichen Vertauschungen der Millerschen Indizes erhält, sondern nur eine Überdeckung derselben zu beobachten sein. Es wäre auf diese Weise für den Fall einer Legierung die Linienverbreiterung ohne unbedingte Annahme einer *kontinuierlichen* Schwankung des Netzebenenabstandes zwischen zwei Extremwerten erklärt.

c) Änderung des Kristallgitters unter dem Einfluß gerichteter Kräfte.

Bezüglich der Einordnung des Kristallgitters der verschieden beanspruchten Probestäbe in eines der bekannten Typen muß noch folgendes bedacht werden. Beim Debye-Scherrer-Verfahren kann unter Verwendung einer schmalen Spaltblende nur an jenen Netzebenen eine Beugung erfolgen, die parallel zur Stäbchenachse, also in unserem Falle parallel zur Richtung der verformenden Kraft liegen. Nun gehören aber, wie leicht einzusehen ist, die drei untersuchten Netzebenenscharen nicht den gleichen Kristallen an. Es können nämlich die (002)- und (022)-Netzebenen nur solcher Kristalle beugen, deren Kanten parallel zur Präparatachse liegen, wogegen Interferenzen an der (112)-Netzebene nur von solchen Kristallen registriert werden können, die gegenüber der früher betrachteten um 54,7° verdreht liegen. Den meist vertretenen Theorien gemäß, wonach das Kristallgitter den Gesetzen der Elastizitätstheorie gehorcht, wäre die Annahme berechtigt, daß die drei untersuchten Netzebenenscharen überhaupt nicht miteinander in Einklang zu bringen wären, da die Kristalle, deren Netzebenen die Beugungsbedingung erfüllen, je nach der untersuchten Netzebene verschiedene Winkel mit der Kraftrichtung einschließen. Nun ergaben aber andererseits Untersuchungen nach dem Kegel-Reflexionsverfahren die Unabhängigkeit der radialen Interferenzlinienbreite vom Winkel zwischen dem primären Röntgenstrahl und der Kraftrichtung[2]). Da bei diesem Verfahren immerhin alle Netzebenenscharen zur Beugung herangezogen werden, die

1) F. Wever, Stahl und Eisen **53**, 504, 1933, H. 19.
2) F. Regler, Mitteilungen des Techn. Versuchsamtes **22**, 53, 1933.

mit der Röntgenstrahlenrichtung einen Winkel von $90° - \vartheta \pm \psi$, wenn ψ der größtmögliche Divergenzwinkel ist, einschließen, beim Debye-Scherrer-Verfahren mit horizontaler Spaltblende aber nur solche Netzebenenscharen beugen können, die parallel zur Präparatachse liegen, wurde aus einem untersuchten Probestab, und zwar dem Stab 5, aus einer der erstuntersuchten Stelle benachbarten Stelle ein zylindrisches Stäbchen entnommen, dessen Achse mit der Richtung der verformenden Kraft einen Winkel von 45° einschließt. Es kommen also bei dieser Untersuchung nur solche Netzebenenscharen zur Interferenz, deren Winkel gegen die Kraftrichtung gegenüber der ersten Untersuchung um 45° geändert sind. Tabelle IXa bzw. IXb gibt die Berechnung der Netzebenabstände aus den Innen- bzw. Außenkanten wieder. Diese Werte sind in den Fig. 3–5 mit dem Zeichen „*" eingetragen und zeigen innerhalb der Fehlergrenzen vollständige Übereinstimmung mit den früher gefundenen Resultaten.

Tabelle IX.

Auswertung eines Debye-Scherrer-Diagramms einer Probe aus Stab 5 (Winkel zwischen Röntgenstrahlenrichtung und Kraftrichtung = 45°).

$2\varrho = 1{,}24$ mm, $\varkappa = 1{,}0017$.

a)

$h_1h_2h_3$	b_{gem}	b_{korr}	ϑ_1	$\frac{1}{2}\Phi_0$	ϑ	d_{max}
(002) α	84,60	84,74	42,40	0,00	42,40	1,432$_9$
(112) α	110,52	110,71	55,39	−0,31	55,70	1,160$_6$
(022) α	141,85	142,09	71,09	−0,64	71,73	1,017$_5$

b)

$h_1h_2h_3$	b_{gem}	b_{korr}	ϑ_1	$\frac{1}{2}\overline{\Phi}$	ϑ	d_{min}
(002) α	88,68	88,83	44,44	1,15	43,29	1,142$_1$
(112) α	116,43	116,63	58,35	1,00	57,35	1,150$_6$
(022) α	150,81	151,07	75,58	0,83	74,75	1,003$_7$

Aus dieser Untersuchung folgt also, daß die größten bzw. kleinsten Netzebenenabstände tatsächlich unabhängig sind vom Winkel zwischen primärem Röntgenstrahl und Kraftrichtung. Diese Erscheinung kann dadurch eine Deutung erfahren, daß man das einem bestimmten Beanspruchungsgrad entsprechende Kristallgitter zu der auf die Atome des untersuchten Gitters aufgebrachten Energie in Beziehung bringt[1]). Werden nämlich durch eine Beanspruchung des Materials die Bahnen der Hüllenelektronen gestört und somit die Atomform verändert, so hat diese Änderung der Atomform sekundär eine Änderung des Kristallgitters zur Folge, das sich nun dem neuen Energieinhalt der Atome anpassen muß. Da das Kristallgitter des geglühten und unverformten Ausgangsmaterials immer das für die untersuchte Temperatur höchstsymmetrische System vorstellt, kann eine Energieerhöhung nur eine Erniedrigung der Symmetrie des Gitters bedingen.

Hat bei solchen „Kristallgittern erhöhter potentieller Energie" die Braggsche Gleichung Gültigkeit, was durch die Schärfe der Linienbegrenzung begründet erscheint, dann muß auch eine regelmäßige Periodizität der Atomanordnung vorausgesetzt werden. Es scheidet also die Annahme der „Verbiegung der Netzebenen" aus und es müssen daher die bekannten Gittertypen zur Beschreibung ausreichen. Da nun beim Aufbringen einer Energie auf ein Kristallgitter nicht die Änderung der Kantenlängen der Elementarzellen allein, sondern vielmehr gleichzeitig eine Änderung der Kantenwinkel anzunehmen ist, vermutet Verfasser, daß das Raumgitter eines verformten Materials schon bei niedrigen Beanspruchungsgraden exakt nur mehr durch das trikline Kristallsystem beschrieben werden kann.

Da die gesamte durch Zugbeanspruchung auf das Material aufgebrachte Energie größtenteils zur Erhöhung des Energieinhaltes der Atome und zur Überwindung der Gleitkräfte der Kristalle aneinander aufgewendet wird, können die den einzelnen Kristallen zugeführten Energiemengen verschieden sein. Es ist daher in diesem Falle denkbar, daß alle möglichen Kristallgitterveränderungen vom unbeanspruchten bis zu dem der zugeführten Energie entsprechenden System auftreten. Stets ist aber die Linienbreite, also die Extremwerte eines Netzebenenabstandes, für die den am meisten gestörten Elementarzellen zugeführte Energie charakteristisch, wogegen die Intensitätsverteilung innerhalb der Interferenzlinie in äquatorialer Richtung von der statistischen Verteilung der Netzebenenabstände zwischen diesen Extremwerten abhängig sein muß.

Mit steigender Energieerhöhung wird schließlich der Kristallgittertypus der höchstmöglichen potentiellen Energie erreicht werden. Bei weiterer Energieerhöhung tritt dann die Lösung der atomaren Bindung und damit der Bruch des Materials ein. Mit dieser Anschauung würde auch die aus einer großen Zahl von Messungen gefolgerte Gesetzmäßigkeit im Einklang stehen, wonach der Bruch eines Materials immer bei der gleichen Verbreiterung der Interferenzlinien [bei Fe[1]) wurde die (022) α-, bei Cu[2]) die (113) α- und (222) α-, bei Ag[3]) die (224) α-Interferenzlinie untersucht]

1) F. Regler, Ann. d. Phys. 5, **19**, 637–664, 1934.

1) F. Regler, Mitteilungen des Techn. Versuchsamtes **21**, 43, 1932; **22**, 55/56, 1933; Zeitschr. f. Phys. **82**, 338, 1933.
2) F. Lihl, Zeitschr. f. Phys., im Druck.
3) F. Regler, Ann. d. Phys. 5, **19**, 647, 1934.

eintritt, unabhängig davon, auf welche Weise das Material zum Bruch gebracht wurde. Nach allen bisher vorliegenden Ergebnissen scheinen also die Gitterstörungen beim Bruch, d. h. die maximale durch Energieerhöhung erreichbare Änderung des Kristallgitters für ein bestimmtes Material charakteristisch und nur abhängig von der Legierung zu sein.

d) Weitere Folgerungen.

Aus den Fig. 2–4 läßt sich aber noch eine sehr wichtige Folgerung ziehen. Bildet man nämlich für jeden Verformungszustand das arithmetische Mittel aus den beiden Extremwerten der Netzebenenabstände, so wird durch diesen Wert ein „mittlerer Netzebenenabstand" definiert, dem aber physikalisch keine ausgezeichnete Bedeutung zukommen muß. Es soll daher im folgenden diese Bezeichnung nur der kürzeren Ausdrucksweise halber verwendet werden. In graphischer Darstellung ist aus den Fig. 2–4 (gestrichelte Linie) zu erkennen, daß die Neigungswinkel dieser Geraden gegen die Abszissenachse für die drei untersuchten Netzebenen verschieden sind, woraus geschlossen werden kann, daß der „mittlere Netzebenenabstand" mit zunehmendem Verformungsgrad zu- oder abnehmen kann. Würde man nun beispielsweise für das untersuchte Material unter Verwendung der Gleichungen für das kubische System aus jedem „mittleren Netzebenenabstand" einen „mittleren Gitterparameter" berechnen, so käme man zu folgendem Ergebnis. Vom unbeanspruchten bis zum gebrochenen Material wäre aus der (002)α-Interferenzlinie eine Zunahme des „mittleren Gitterparameters" um 0,0056 ÅE, während der „mittlere Gitterparameter" nach der (112)α-Linie eine Abnahme um 0,0073 ÅE und nach der (022)α-Linie eine solche von 0,0020 ÅE zu verzeichnen hätte.

Aus diesen Zahlenwerten allein geht schon die Unmöglichkeit der Definition eines „mittleren Gitterparameters" legierter oder verformter Materialien aus einer einzigen Interferenzlinie, ein Schluß, der auch in neuerer Literatur zu finden ist, hervor, da eben das Gitter dieser Materialien nicht mehr streng kubisch und daher ein auf diese Weise berechneter „mittlerer Gitterparameter" physikalisch falsch ist. So errechnen F. Wever und H. Möller[1]) durch Vermessung der (013)-Interferenzlinie des Eisens eine Abnahme des „mittleren Gitterparameters" im elastischen Gebiet in einer Größenordnung von 10^{-4}–10^{-3} ÅE.

1) F. Wever und H. Möller, Arch. f. d. Eisenhüttenwesen **5**, 215–218, 1931/32, Heft 4; Stahl und Eisen **53**, 497–505, 1933, Heft 19.

Unter Verwendung der erhaltenen Erkenntnisse läßt sich auch ein von V. Caglioti und G. Sachs[1]) gefundenes Ergebnis deuten. Caglioti und Sachs hatten nach einem Rückstrahlverfahren Kupferproben bei verschiedenen Vorreckungsgraden untersucht und fanden, daß die aus den (133)- und (024)-Interferenzlinien von Kupfer errechneten „Gitterdehnungen $\frac{\Delta a}{a}$" nicht miteinander übereinstimmen, sondern besonders bei der vielkristallinen Probe recht beträchtliche Unterschiede (ungefähr 38 Proz.) zeigen. Diese Abweichungen sind aber zwanglos daraus zu erklären, daß das Kristallgitter des verformten Materials nicht mehr dem kubischen System angehört. Verfasser wird auf diese Arbeit in einer weiteren Veröffentlichung[2]) noch eingehender zurückkommen.

Zusammenfassung.

Verschieden vorgereckten Probestäben eines legierten Stahles entnommene Proben werden nach der Debye-Scherrer-Methode und dem Kegel-Reflexionsverfahren röntgenographisch untersucht und nach den Formeln des Verfassers ausgewertet. Die nach diesen beiden Verfahren erhaltenen Resultate zeigen volle Übereinstimmung.

Es wird gezeigt, daß das Kristallgitter der untersuchten Stahlprobe im unbeanspruchten wie beanspruchten Fall sich nicht mehr durch das kubische System beschreiben läßt, sondern einem niedriger symmetrischen System angehört. Bewiesen wird ferner, daß die maximalen bzw. minimalen Netzebenenabstände unabhängig sind vom Winkel zwischen Röntgenstrahl und Kraftrichtung, welche Erkenntnis für die Deutung der Netzebenenschwankung als Maß für die dem Gitter zugeführte Energie von Bedeutung ist.

Aus den Untersuchungen folgt schließlich, daß bei legierten oder kaltverformten Materialien aus der Vermessung einer Interferenzlinie ein Schluß auf einen „mittleren Gitterparameter" unzulässig ist und daß diese Größe jeder physikalischen Bedeutung entbehrt. Es werden daher diesbezügliche Arbeiten einer Kritik unterzogen.

Die Untersuchungen wurden in der staatlich autorisierten Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen in Wien VI ausgeführt. Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Regler sei auch an dieser Stelle für sein ständiges Interesse und für seine wertvollen Ratschläge herzlichst gedankt.

1) V. Caglioti und G. Sachs, Zeitschr. f. Phys. **74**, 647–654, 1932.

2) F. Lihl, Zeitschr. f. Phys., im Druck.

(Eingegangen 10. April 1934.)

Versuch einer Theorie der Schmelz-, Rekristallisations- und polymorphen Umwandlungstemperatur.

Von L. Tarschisch.

Es wurde bis jetzt der Möglichkeit, ein Zustandsdiagramm auf röntgenographischem Wege aufzustellen, wenig Aufmerksamkeit geschenkt, die röntgenographische Methode fand vielmehr beim Aufstellen der Zustandsdiagramme nur als Hilfsmethode Anwendung. Ein Versuch in dieser Richtung soll die Theorie sein, die hier entwickelt wird, in der Hoffnung, daß recht bald weitere vollkommenere Schritte auf diesem Gebiete erfolgen werden.

Der gesamte Energiegehalt eines Mols des festen Körpers bei der Temperatur $T°$ ist

$$U = \varphi + E\,.$$

Dabei ist E gegeben durch den Energiezuwachs, den das Mol gewinnt, wenn es vom absoluten Nullpunkt aus bei konstant gehaltenem Volumen bis zur Temperatur $T°$ erwärmt wird.

φ ist die potentielle Energie der in ihren Schwingungsmittelpunkten ruhend gedachten Atome. Diese hängt von der Wärmeausdehnung ab, dabei rücken die Mittellagen der Atome auseinander und die potentielle Energie der Atome aufeinander in ihren Mittellagen ändert sich. Infolge der Änderung der Direktionskraft mit den Atomabständen (die Direktionskraft kann nicht konstant sein, weil es sonst keine thermische Ausdehnung geben würde) ändert sich das gesamte elastische Frequenzspektrum und auch seine charakteristische Temperatur während der Erwärmung.

Die Ausdehnung oder Kontraktion, d. h. das Vergrößern oder Verkleinern der gegenseitigen Atomabstände, kann nicht nur infolge der Wärmeausdehnung, sondern auch aus anderen Gründen erfolgen, so daß ein Körper bei derselben Temperatur eine größere oder kleinere potentielle Energie besitzen kann. Diesem Zustand entspricht auch der wirkliche Zustand, in welchem sich ein Körper bei der Deformation oder bei Bildung einer festen Lösung befindet.

Wenn wir alle diese Fälle beim absoluten Nullpunkt betrachten, so kann man sagen, daß die Gitterenergie, die nach Born diejenige Arbeit ist, die notwendig ist, um die Atome in einen größeren gegenseitigen Abstand zu bringen, in dem Falle, wo die Atome schon etwas voneinander entfernt sind, kleiner sein wird als im normalen Zustand, denn ein Teil der erforderlichen Arbeit ist schon geleistet. Dagegen kann man im zweiten Fall, wo die Atome einander genähert sind, von einem Vergrößern der Gitterenergie infolge des verlängerten Weges nur dann sprechen, wenn die ursprüngliche Gitterenergie dieselbe geblieben ist, wenn also keine Ionisierung oder Strukturänderung oder sonstige Änderung der ursprünglichen Gitterenergie erfolgt[1]).

Durch die Änderung der Gitterenergie wird sowohl die Sublimations- und Schmelzwärme wie auch die Siede- und Schmelztemperatur verändert.

Im weiteren werden wir uns damit begnügen, eine hinsichtlich des Absolutwertes zwar rohe, hinsichtlich des Einflusses einer Volumenänderung aber hinreichend genaue Beziehung abzuleiten.

Wir nehmen die bekannte einfache Beziehung nach Lindemann

$$\nu_0 = \text{konst}\sqrt{\frac{T_s}{M \cdot R_0^2}}, \tag{1}$$

wo ν_0 Frequenz beim absoluten Nullpunkt, R_0 Atomabstand beim absoluten Nullpunkt, T_s Schmelztemperatur, M Atomgewicht, und errechnen, wie sich die Grenzfrequenz bei Änderung des gegenseitigen Atomabstandes ändert. Wir verfolgen hier denselben Weg, wie es Grüneisen bei der Ableitung der bekannten Dimensionsformel von Madelung und Einstein gemacht hat. Wir wenden für die Atomfrequenz die folgende Gleichung an:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{D}{\mu}}$$

(D = Direktionskraft, μ = die Masse des Atoms) und errechnen die zwischen den Atomen wirkende Kraft auf Grund des Potenz-Kraftgesetzes; so kommen wir auch zu derselben Gleichung[2])

$$\nu_0'^2 = \frac{9 \cdot R_0 \cdot \left[(n+1)\psi_n\left(\frac{R_0}{R}\right)^{n+2} - (m+1)\psi_m\left(\frac{R_0}{R}\right)^{m+2}\right]}{4\pi^2 \cdot x_0 \cdot \mu \cdot (n-m)} \tag{2}$$

oder wir erhalten in erster Näherung, wenn wir, wie es auch Grüneisen macht, das Glied mit ψ_m vernachlässigen[2]), da $\psi_m \ll \psi_n$ ist, endgültig folgenden Ausdruck für die neue Frequenz ν_0' beim gegenseitigen Atomabstand R_0':

$$\nu_0'^2 = \frac{9 \cdot (n+1) \cdot \psi_n \cdot R_0}{4\pi^2 \cdot x_0 \cdot \mu \cdot (n-m)} \left(\frac{R_0}{R_0'}\right)^{n+2}. \tag{3}$$

Also wird jetzt nach der Gleichung (1) von Lindemann die Schmelztemperatur T_s' gleich

$$T_s' = \frac{M \cdot R_0'^2 \nu_0'^2}{\text{konst}^2} \tag{4}$$

1) Natürlich bleibt die Veränderung der ursprünglichen Gitterenergie nicht ohne Einfluß auch auf den Fall, wo der gegenseitige Atomabstand vergrößert ist.

2) Handbuch der Physik, Bd. 10, S. 24/25.

sein. Das Verhältnis von r_0 zu r_0' läßt sich leicht aus der Gleichung (3) errechnen, da bei dem Fall $r_0 = r_0'$ auch $R_0' = R_0$ sein wird. Also r_0 ist gleich

$$r_0^2 = \frac{9 \cdot (n+1) \cdot \psi_n \cdot R_0}{4\pi^2 \cdot x_0 \cdot \mu \cdot (n-m)} \qquad (5)$$

und das Verhältnis r_0 zu r_0' gleich

$$\frac{r_0'^2}{r_0^2} = \left(\frac{R_0}{R_0'}\right)^{n+2} \qquad (6)$$

Jetzt läßt sich das r_0' aus der Gleichung (4) eliminieren

$$T_s' = \frac{M \cdot R_0'^2 \cdot r_0^2}{\text{konst}^2} \left(\frac{R_0}{R_0'}\right)^{n+2}, \qquad (7)$$

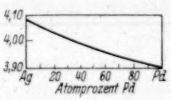
und wenn wir jetzt statt r_0 dessen Wert nach Gleichung (1) einsetzen, so bekommen wir folgende Beziehung zwischen Schmelztemperatur und gegenseitigem Atomabstand beim absoluten Nullpunkt:

$$\frac{T_s'}{T_s} = \left(\frac{R_0}{R_0'}\right)^n. \qquad (8)$$

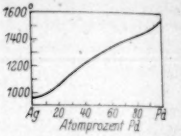
Das würde bedeuten, daß bei einatomigen regulären Stoffen die Schmelztemperatur eine Funktion des gegenseitigen Atomabstandes ist (mit abnehmendem Atomabstand wird sie höher, mit wachsendem Atomabstand niedriger), die annähernd der Beziehung (8) folgt. Das ermöglicht uns, ganz primitive und unvollständige Zustandsdiagramme zu konstruieren, und zwar die erste Kurve, bei welcher der Übergang der festen Phase in flüssige und feste erfolgt; und auch nur für diejenigen Gebiete des Zustandsdiagramms, die den festen Lösungen entsprechen. Das Bilden der chemischen Verbindungen erfolgt unter größter Änderung sowohl des gegenseitigen Atomabstandes als auch der Schmelztemperatur. Deshalb können wir auch mit Hilfe der Gleichung (8) die üblichen Zustandsdiagramme nur für das Gebiet der festen Lösungen konstruieren. Die Figur führt die als Beispiel konstruierten einfachen Zustandsdiagramme an. Die Diagramme wurden mit Hilfe der Gleichung (8) für beide Komponenten berechnet und die beiden Kurven bis zum Schnittpunkt gezeichnet, was natürlich nur im Falle der lückenlosen Mischbarkeit erfolgen darf. Bei diesem Vergleich ist noch einmal besonders zu betonen, daß die Gleichung (8) nur dann anwendbar ist, falls es keine chemischen Verbindungen gibt und die Struktur nicht geändert wird, worauf besonders zu achten ist.

Außer den Zustandsdiagrammen von der in der Figur angeführten Art wurden noch komplizierte Zustandsdiagramme, jedoch nur für die Gebiete der festen Lösungen, konstruiert, wie z. B. für *Cu-Zn*, *Cu-Sn* und *Cu-Al*, die auch mit den wirklichen Zustandsdiagrammen zusammenfielen.

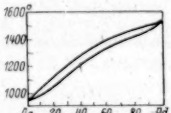
Da zwei feste Formen eines Stoffes voneinander weniger verschieden sind als eine feste Form und ihre Schmelze, was mit der Tatsache, daß die Zusätze am Umwandlungspunkt sich in



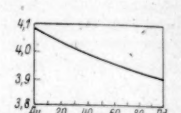
Gitterkonstanten in Å.



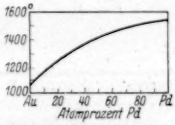
Konstruierte Zustandsdiagramme.



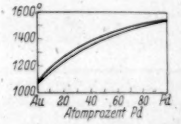
Zustandsdiagramme.



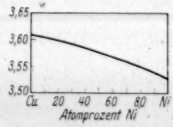
Gitterkonstanten in Å.



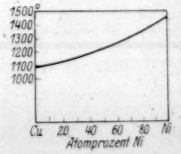
Konstruierte Zustandsdiagramme.



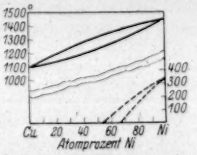
Zustandsdiagramme.



Gitterkonstanten in Å.



Konstruierte Zustandsdiagramme.



Zustandsdiagramme.

beiden festen Phasen zu lösen pflegen, übereinstimmt, so gilt die Gleichung (8) auch für die Umwandlungstemperaturen, d. h. daß die polymorphe Umwandlung in festen Lösungen bei niedriger oder bei höherer Temperatur erfolgt. Man kann also nach Gleichung (8) auch die Umwandlungskurven auf dem Zustandsdiagramm im Gebiete der festen Lösungen zeichnen, die

dem Übergang einer Phase in die andere entsprechen.

Nach diesen Betrachtungen wollen wir die gewonnenen Vorstellungen auf die Erscheinung der Rekristallisation übertragen. Bei jeder Deformation entstehen im deformierten Körper gestauchte wie auch gedehnte Gebiete. Im gedehnten Gebiet sind die Atome voneinander entfernt, oder, wenn wir die Gleichung (8) anwenden, bedeutet das, daß für diese Gebiete im atomaren Sinne betrachtet die Schmelztemperatur niedriger sein wird. Das bedeutet, daß, wenn der Körper auf diese Temperatur gebracht wird, die niedriger als die wahre Schmelztemperatur ist, so erfolgt für dieses gedehnte atomare Gebiet Schmelzen, oder, was dasselbe ist, die gegenseitigen Bindungen werden aufgehoben, wodurch wiederum die gemeinsame Verspannung verschwindet; infolgedessen kehren jetzt die Atome in ihre gewöhnlichen Lagen zurück. Da nun keine Änderung der gegenseitigen Atomabstände vorhanden ist, so wird dieses „atomare Gebiet" wieder fest und bildet den Anfang eines gesunden Kristallisationskerns, um welchen weitere Rekristallisation erfolgt. Da wir ein Gebiet betrachten, dessen Ausmaße atomarer Ordnung sind, so müssen wir noch das Verteilungsgesetz nach Maxwell berücksichtigen. Das würde bedeuten, daß Rekristallisation auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen kann, eben dann, wenn gerade die Atome des gedehnten atomaren Gebiets durch Zufall die notwendige Energie bekommen, so daß ein atomares Schmelzen erfolgen kann. Wie schon erwähnt, ist dies nichts anderes als ein Aufheben der gegenseitigen Bindung und deshalb auch Verformung. Die Atome des gedehnten atomaren Gebiets können im nächsten Augenblick beliebige Energie haben, beim Zurückkehren in den festen Zustand (Erholung) bilden sie ein ursprüngliches, undeformiertes Gitter — den Rekristallisationskern, um welchen weiter infolge der Diffusion die ganze Rekristallisation erfolgt. Da bei der Zimmertemperatur die Wahrscheinlichkeit, daß gerade die Atome des gedehnten atomaren Gebiets die entsprechende Energie erhalten, gering ist, kann die Rekristallisation bei einem deformierten Körper sehr lange nicht stattfinden, um dann plötzlich auf einmal doch in Erscheinung zu treten. Und tatsächlich ist uns aus Erfahrung bekannt, daß durch solche spontane Rekristallisation ein Fall eintritt, daß ein Metallstück die ihm monatelang zugemutete Belastung plötzlich nicht mehr verträgt und bricht, nach äußerem Anschein ohne jeden Grund.

Die Wahrscheinlichkeit $W(t)$ — bei einer bestimmten Gesamtkörpertemperatur t — für das Eintreten der Rekristallisation, d. h. daß gerade die Atome des gedehnten atomaren Gebiets die entsprechende Energie $q = 3kT_s'$ erhalten, ist proportional dem Verhältnis der Anzahl der Atome, die diese oder noch größere Energie nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz bei der mittleren Temperatur haben würden, zu der gesamten Anzahl der Atome. Nach dem Maxwellschen Gesetz hat der Bruchteil

$$e^{-\frac{q}{kt}}$$

von der Gesamtzahl aller Molekeln diese Energie. Folglich wird

$$W(t_1) = A\, e^{-\frac{q}{kt}} = A\, e^{-\frac{T_s'}{t_1}\frac{1}{N}}.$$

A hängt von der Art der Deformation und den elastischen und Kompressibilitätseigenschaften des Körpers sowie auch von der Diffusion ab. Unter T_s' muß man, im Sinne der Gleichung (8), die reduzierte Schmelztemperatur für das gedehnte atomare Gebiet verstehen. Durch Einsetzen der Gleichung (8) bekommen wir

$$W(t_1) = A\, e^{-\frac{T_s}{t_1}\left(\frac{R_0}{R_0'}\right)^n \frac{1}{N}}.$$

Da die Dehnung, die hier durch das Verhältnis $\frac{R_0'}{R_0}$ gemessen wird, dem Deformationsgrad $= G =$ proportional ist, so können wir annehmen, daß

$$G = a\frac{R_0'}{R_0},$$

wo a genau wie A von der Art der Deformation und den elastischen Eigenschaften des Körpers, jedoch nicht von der Diffusion abhängt.

So kommen wir zu der Gleichung

$$W(t_1) = A\, e^{-\frac{T_s}{t_1}\left(\frac{a}{G}\right)^n \frac{1}{N}},$$

die uns die bekannten Tatsachen über die Rekristallisationstemperatur wiedergibt: z. B. daß die Erwärmung t_1 um so niedriger erfolgen muß, je größer der Deformationsgrad ist, und daß die Rekristallisation stets von der Erholung begleitet wird usw. Die Tammannsche Kernzahl — die Anzahl der in der Zeiteinheit und in der Raumeinheit sich bildenden Kristallisationszentren — ist der Wahrscheinlichkeit $W(t)$ und der Zahl der gedehnten atomaren Gebiete in der Raumeinheit proportional.

Zum Schluß sei nochmals darauf hingewiesen, daß das Versagen der Gleichung (8) auf eine Änderung der ursprünglichen Struktur oder der ursprünglichen Gitterenergie (durch Ionisierung oder durch sonstige Deformationen der Elektronenschale) zurückzuführen ist, so daß man die Gleichung direkt als Kriterium dafür gebrauchen kann.

(Eingegangen 14. September 1933.)

Über den Einfluß der Kontaktpotentiale auf Messungen mit Elektrometern II.

Von E. Rumpf.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz, Nr. 91.)

Inhaltsübersicht.

Einleitung.
§ 1a. Das Kontaktpotential[1]) eines zusammengesetzten Leiters.
§ 1b. Die sich einstellende K.P.D. bei Messung mit leitender Luft; zwei Beispiele.
§ 2. Die Ladung eines zusammengesetzten Leiters.
§ 3. Die durch Veränderung der Kapazität freiwerdende Elektrizitätsmenge.
§ 4. Die mittlere Kapazität bei Variation des K.P. des Elektrometerfadens.
§ 5a. Die Methode II von Wulf bei Variation des K.P.
§ 5b. Eigene Versuche und die von E. Sienkiewicz.
Zusammenfassung.

Einleitung.

Gelegentlich einer Untersuchung „Über den Einfluß der K.P. auf Messungen mit Elektrometern[2])" habe ich gezeigt, daß mittels eines variablen Kondensators K.P.D. bestimmt werden können, und zwar, daß man nach verschiedenen Methoden $\Pi_1 - \pi_W$ erhält, wobei π_W das K.P. der geerdeten Elektrode des verwendeten (z. B. Wulfschen) Kondensators und Π_1 das K.P. des mit dem Elektrometer verbundenen Systems gegen den Umgebungsraum bedeutet. Wenn durch diese Definition π_W anscheinend eindeutig bestimmt ist, so erscheint die Definition von Π_1 und damit der gemessenen K.P.D. nicht eindeutig festgelegt zu sein, denn das genannte System besteht doch in dem a. a. O. beschriebenen Fall aus mehreren Metallen mit jedenfalls ganz verschiedenen K.P.; z. B. Platinfaden des Elektrometers, Messingzuführungen, vernickelte Teile, Quecksilbernäpfchen, Platin- und Kupferverbindungen und endlich die vernickelte Innenelektrode des Kondensators.

Es drängen sich daher zwei Fragen auf: Was bedeutet der Ausdruck K.P. eines aus mehreren Metallen zusammengesetzten Körpers und welche Bedeutung hat die gemessene K.P.D. $\Pi_1 - \pi_W$?

Der Beantwortung dieser Fragen soll ein Teil der folgenden Ausführungen gewidmet sein. Weiter möchte ich im folgenden die Frage nach der Variation des K.P. behandeln, die neuerdings von E. Sienkiewicz wieder angeschnitten worden ist.

1) Im folgenden immer: K.P. = Kontaktpotentiale; K.P.D. = Kontaktpotentialdifferenzen.
2) Physik. Zeitschr. **34**, 735, 1933.

1a. Das Kontaktpotential eines zusammengesetzten Leiters.

Die Frage nach der Bedeutung des K.P. eines aus mehreren Metallen zusammengesetzten Körpers ist meines Erachtens eindeutig überhaupt nicht zu beantworten, weil eben jede Metalloberfläche ihr eigentümliches K.P. gegen die Umgebung hat und behält: von jedem Oberflächenstück gehen in die Umgebung Kraftlinien mit einer gewissen Dichte aus; die Dichte wechselt von Oberflächenstück zu Oberflächenstück und ist abhängig von der elektrochemischen Eigenschaft des betreffenden Metallstückes. An den Grenzen zwischen zwei verschiedenen aneinanderstoßenden Metallen gehen unter Umständen die Kraftlinien von einem Metall in das andere über, verursachen aber natürlich weder einen Strom noch eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Metallen, denn die Spannungsstellen in den Oberflächenhäuten, eben der Sitz des K.P., bleiben erhalten und gleichen sich ohne weiteres nicht aus, wenn von einer Variation des K.P. vorläufig abgesehen wird.

1b. Die sich einstellende K.P.D. bei Messung mit leitender Luft; 2 Beispiele.

Anders ist es mit der Frage, welche K.P. zur Messung gelangen. In diesem Falle wird man aber nur über K.P.D. Aussagen machen können, denn es handelt sich ja bei solchen Messungen im allgemeinen immer nur um die K.P.D. zwischen zwei einander gegenüberstehenden Leitern, zwischen denen der Luftzwischenraum nach den üblichen Methoden, z. B. durch eine radioaktive Substanz leitend gemacht wird. Bestehen die beiden Leiter aus einheitlichen, aber voneinander verschiedenen Metalloberflächen, so bricht infolge der Leitfähigkeit des Luftzwischenraumes das Feld zusammen, und es stellt sich in bekannter Weise eine meßbare Potentialdifferenz ein.

Sind hingegen die beiden Leiter nicht einheitlich, sondern aus verschiedenen Metallstücken zusammengesetzt, so kann das Feld zwischen den beiden Leitern nicht überall verschwinden, es treten Ströme auf, und die sich einstellende Potentialdifferenz, die zur Messung gelangt, kann je nach Verteilung der Leitfähigkeit und der Metalloberflächen jeden beliebigen Wert zwischen der größten und kleinsten ins Spiel kommenden K.P.D. annehmen.

Diese allgemeinen Betrachtungen mögen an zwei besonderen Beispielen erörtert werden. Das erste Beispiel wird erläutert durch Fig. 1. Es bedeuten: Z ein Zinkblech, K ein Kupferblech; beide flach verlötet; G polonisierte Goldbleche, welche ein homogenes Leitvermögen erzeugen;

π_Z, π_K, π_G K.P. von Z, K, G; a_Z bzw. a_K Abstände zwischen G und Z bzw. K; die Ausdehnung der Bleche sei so groß, daß homogene Felder angenommen werden können. Das Elektrometer zeigt dann die Potentialdifferenz

$$V = \frac{(\pi_Z - \pi_G)a_K + (\pi_K - \pi_G)a_Z}{a_Z + a_K}$$

an.

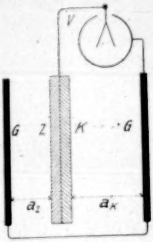


Fig. 1.

Im zweiten Beispiel (Fig. 2) bedeuten Z einen Zinkdraht, K einen Kupferdraht, M ein Messingrohr; π_Z, π_K, π_M die K.P. von Z, K, M; l_Z bzw. l_K die wirksamen Längen von Z bzw. K; homogenes Leitvermögen wird mittels durchgeblasener Emanation erzeugt. Das Elektrometer zeigt dann die Potentialdifferenz

$$V = \frac{(\pi_Z - \pi_M)l_Z + (\pi_K - \pi_M)l_K}{l_Z + l_K}$$

an.

Ich habe beide Beispiele experimentell verfolgt (exakter das zweite) und die Formeln bis auf kleine Abweichungen, die auf die Randstörungen zurückzuführen sind, bestätigen können.

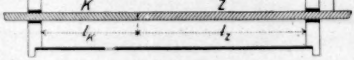


Fig. 2.

Der durch die K.P. eines heterogenen Leiters bewirkte Ausschlag eines Elektrometers wird sich demnach nur in geometrisch einfachen Fällen aus den einzelnen K.P. vorausberechnen lassen.

2. Die Ladung eines zusammengesetzten Leiters.

Schwieriger ist die Frage zu behandeln: Welche Ladung hat ein aus mehreren Metallen zusammengesetzter Leiter? Zur Beantwortung dieser Frage möchte ich von einem einfachen Gedankenexperiment ausgehen, welches durch Fig. 3 beschrieben ist. Hier bedeuten Z bzw. K isolierte Metallstücke mit den K.P. π_Z bzw. π_K, miteinander verbunden durch einen unendlich dünnen Draht, umgeben von einer geerdeten Hülle U mit dem K.P. π_U.

Die Elektrizitätsmenge, die auf Z und K nach Enterdung von Z und K sitzt, ist offenbar

$$e = C_{11}(\eta_Z\pi_Z + \eta_K\pi_K) + c_{12}\pi_U,$$

wobei $\eta_Z C_{11} = C_{ZZ}$ bzw. $\eta_K C_{11} = C_{KK}$ die Teilkapazitätskoeffizienten von Z und K bedeuten. Auch hier wird sich die Berechnung nur in besonders einfachen Fällen durchführen lassen. Im allgemeinen wird die Ladung eines bezüglich des K.P. heterogenen Leiters mit

Fig. 3.

$$e = C_{11}\sum_i(\eta_i\pi_i) + c_{12}\pi_U$$

anzusetzen sein.

3. Die durch Veränderung der Kapazität freiwerdende Elektrizitätsmenge.

Auf Grund der vorstehenden Ausführungen ist man nunmehr imstande, die Maxwellschen Kapazitätsgleichungen in exakter Form anzugeben. Die Gleichung (5) des von mir a. a. O. § 4c behandelten Falles, in welchem mit dem Elektrometersystem ein variabler Kondensator verbunden ist, lautet nunmehr:

$$e = C_{11}\sum_i(\eta_i\Pi_i) + C_W\Pi_W - k_s(\Delta + 2\pi_s) + \beta(s_0 + x)V_s - k_R\pi_R - k_W\pi_W - k_U\pi_U.$$

Hier bedeutet C_{11} den Kapazitätskoeffizienten des ganzen mit dem Elektrometerfaden verbundenen Systems mit Ausnahme des Teilkapazitätskoeffizienten des Wulfschen Kondensators, der mit C_W bezeichnet ist; Π_i sind die K.P. der einzelnen Metalle dieses Systems; Π_W und π_W die K.P. der beiden Zylinder des Wulfschen Kondensators.

Führt man jetzt die Schritte aus, die a. a. O. § 4c zur Berechnung der durch die Veränderung der Kapazität freiwerdenden Elektrizitätsmenge geführt haben, so bleibt, wenn von einer Variation des K.P. abgesehen wird, $C_{11}\sum_i(\eta_i\Pi_i)$ konstant; es wird durch die Kurbeldrehungen am Wulfschen Kondensator nur C_W in C'_W und k_W in k'_W verändert, und man gelangt schließlich mit denselben vereinfachenden Annahmen wie a. a. O. zu

$$\Pi_W - \pi_W = -\frac{k_R v_R}{n\varkappa}.$$

Dasselbe ergibt sich, wenn, wie z. B. § 4a oder § 4b a. a. O. mit Hilfe eines variablen Kondensators die K.P.D. berechnet wird.

Demnach ist die mit Hilfe eines variablen Kondensators ermittelte K.P.D. immer nur die K.P.D. zwischen den Elektroden dieses Kondensators und unabhängig vom K.P. des übrigen Elektrometersystems. Ich habe diesen Satz dadurch geprüft, daß ich mit dem Elektrometer einen Zylinder aus Zinkblech verband, der durch

eine geerdete Messinghülse elektrostatisch abgeschirmt war, also eine wesentliche Veränderung von $C_{11}\sum_i(\eta_i \Pi_i)$ vornahm. Messungen vor und nach der Anbringung des Zinkzylinders gaben genau übereinstimmende Werte für $\Pi_W - \pi_W$.

Die K.P.D. des Wulfschen Kondensators unseres Instituts ist auffallend groß, wie seinerzeit angegeben 0,14 V. Während der Sommermonate 1933 ist sie jedoch gesunken auf 0,08 V.

4. Die mittlere Kapazität bei Variation des K.P. des Elektrometerfadens.

Vorausgesetzt wurde bei der obigen Ableitung, daß während der Messung keine Variation des K.P. auftritt. Im folgenden ist eine Variation $\delta\pi$ des K.P. des Elektrometerfadens angenommen; denn, wenn eine solche irgendwo auftritt, muß dies wohl durch die stärksten Felder, also besonders am dünnen Faden bewirkt werden.

Dadurch verändert sich der Ausdruck $C_{11}\sum_i(\eta_i \Pi_i)$ und geht über in

$$\bar{C}_{11}\left[\sum_i(\eta_{ij}\Pi_j) + \eta_{if}(\pi_f \pm \delta\pi_f)\right] = C_{11}\left[\sum_i(\eta_i \Pi_i) \pm \eta_{if}\delta\pi_f\right],$$

wobei mit den Indizes j alle Indizes i mit Ausnahme von f (dem Index des Fadens) gemeint sind.

Berechnet man die mittlere Kapazität, wie dies H. Benndorf[1]) nach dem Vorgange von Dees gemacht hat, so erhält man:

$$\bar{C} = k_R \frac{v_R}{v_1} = C_{11}\left(1 + \eta_f \frac{\delta\pi_f}{v_1}\right) + \beta\varepsilon_0 V_s$$

mit

$$\varepsilon_0 = \frac{s_1 - s_0}{v_1}.$$

In der mittleren Kapazität tritt also der Ausdruck $C_{11}\eta_{if}\frac{\delta\pi_f}{v_1}$ als additive Größe zum Kapazitätskoeffizienten untrennbar auf; wie ersichtlich, ist $\eta_{if}\frac{\delta\pi_f}{v_1}$ zwar eine kleine Größe, aber wenn $\delta\pi_f$ mit v_1 proportional ist, eine Konstante.

5a. Die Methode II von Wulf bei Variation des K.P.

Führt man eine Messung nach der sog. Methode II von Wulf durch, wie dies E. Sienkiewicz[2]) unter Berücksichtigung der K.P. ausführlich angegeben hat, so wird man auch die Variation des K.P. berücksichtigen müssen. Um dies zu tun, hat man eine formale Trennung der Kapazitätskoeffizienten in drei Teile durchzuführen: in einen Teil, der konstant bleibt, einen Teil (Wulfscher Kondensator), der variiert wird, dessen K.P. aber als konstant angenommen wird, und einen dritten Teil (Elektrometerfaden), dessen K.P. sich ändert. In Analogie mit den Ansätzen der vorstehenden Ableitungen hat man also für den ersten Summanden der Maxwellschen Kapazitätsgleichung etwa zu schreiben:

$$C_{11}\left[v_1 + \sum_i(\eta_i \Pi_i) + \eta_f \delta\pi_f\right] + C_W(v_1 + \Pi_W) + \ldots$$

und man erhält als Ergebnis den Ausdruck:

$$C = n\varkappa \frac{v_1}{v_1'}\left(1 + \frac{\Pi_W - \pi_W}{v_1}\right),$$

der, wie schon Sienkiewicz betont hat, zeigt, daß durch die Änderung $n\varkappa$ des variablen Kondensators nicht die mittlere Kapazität gegeben wird, sondern daß hier die K.P. eine fälschende Rolle spielen. Hier ist aber noch weiter zu erkennen, daß nur die K.P.D. des variablen Kondensators auftritt, aber weder das K.P. des übrigen Elektrometersystems selbst noch dessen Variation. Die Variation des K.P. des Elektrometerfadens ist nach § 4 versteckt in der mittleren Kapazität.

5b. Eigene Versuche und die von E. Sienkiewicz.

Diese rechnerische Voraussage wird bestätigt durch meine experimentellen Befunde, von denen ich eine Zahlenserie a. a. O. in Tabelle I bereits mitgeteilt habe. Die zur Beobachtung gelangenden K.P.D. sind konstant, zeigen keinerlei Variation, trotzdem der dort verwendete Elektrometerfaden starke Kriecherscheinungen zeigte, die nach H. Schultze[1]) im Anschluß an W. Hallwachs als Variationen des K.P. anzusprechen sind.

In befremdlichem Gegensatz dazu stehen die experimentellen Befunde von E. Sienkiewicz[2]) aus welchen sich anscheinend die schöne Gesetzmäßigkeit ergeben hatte, daß die beobachtete Variation des K.P. vom selben Vorzeichen ist wie die zur Anwendung gelangenden Fadenpotentiale. Um diesem Widerspruch nachzugehen, habe ich selbst einige sorgfältige Messungen mit der Apparatur von Fr. Sienkiewicz vorgenommen, bin aber dabei nicht zum erwarteten Ergebnis der Konstanz der K.P.D. gekommen. Im Gegenteil, es ergab sich sonderbarerweise diesmal die umgekehrte Gesetzmäßigkeit: die scheinbar auftretenden Variationen des K.P. hatten das entgegengesetzte Vorzeichen wie die zur Anwendung gelangenden Fadenpotentiale. Ich bin leider nicht in der Lage, anzugeben, worauf diese Unstimmigkeiten

1) Physik. Zeitschr. **34**, 335, 1933 (Gleichungen 12–17).
2) Physik. Zeitschr. **34**, 376, 1933.

1) Zeitschr. f. Instrumentenkd. **28**, 61, 1908.
2) a. a. O., Tabelle I und II.

beruhen. Übrigens zeigte dieser Elektrometerfaden nur außerordentlich geringe Kriecherscheinungen.

E. Sienkiewicz hat noch auf eine andere Weise scheinbare Variationen des K.P. festgestellt, indem Elektrometer samt Wulfschem Kondensator längere Zeit auf Spannung gehalten wurde, und darauf rasch eine Messung des K.P. durchgeführt wurde. Bei derartigen Beobachtungen verursachen — wie sie übrigens auch selbst vermutet hat — Ladungsrückstände, die langsam aus den Isolatoren des mit dem Faden verbundenen Systems herauskriechen, Potentiale, die dieselbe Wirkung haben wie die gesuchte Variation des K.P.

Zusammenfassung.

Es wird das K.P. eines heterogenen Leiters besprochen und gezeigt, welches Potential sich bei elektrometrischer Messung mit ionisierter Luft einstellt (§ 1).

Es wird die Maxwellsche Kapazitätsgleichung für die Ladung eines heterogenen Leiters aufgestellt (§ 2).

Es wird gezeigt, daß diejenige K.P.D., welche durch Veränderung eines mit einem Elektrometer verbundenen variablen Kondensators gemessen werden kann, die K.P.D. zwischen den Elektroden dieses Kondensators ist (§ 3).

Sie ist insbesondere auch unabhängig davon, ob ein Teil des Elektrometers, z. B. der Faden, eine Variation des K.P. erleidet (§ 5).

Eine allfällige Variation des K.P., des Elektrometerfadens beeinflußt allein die mittlere Kapazität des Elektrometers (§ 4).

Graz, April 1934.

(Eingegangen 15. Mai 1934.)

Die Reynoldssche Zahl als Verhältniswert zwischen Quer- und Längsdruckgradienten.

Von Max Lang.

Die Reynoldssche Zahl in ihrer Entwicklung als Proportionalitätswert zwischen den Reibungs- und Beschleunigungsgliedern der Navier-Stokesschen Differentialgleichung zwecks Bildung einer Kennzahl, die die hydrodynamische Ähnlichkeit von Strömungsfeldern in zähen Flüssigkeiten charakterisiert, gibt keinen Einblick in den Mechanismus der Turbulenzbildung. Im Nachstehenden wird die Ableitung der Reynoldsschen Zahl als Verhältniswert zwischen Quer- und Längsdruckgradient einer strömenden Flüssigkeit gegeben, die einerseits dem Wesen dieser Zahl einen Begriff höherer physikalischer Realität zuordnet und die andererseits in gewissem Sinne die Ursachen der Entstehung der Turbulenz erkennen läßt. Letzten Endes dürfte die Beziehungsetzung zwischen Reynoldsscher Zahl und dem Quotienten des Quer- und Längsdruckgradienten als wichtigstes Ergebnis Grundlagen für die Ermittelung der Ablösungsbedingungen von Wirbeln liefern.

Es werde der laminare Strömungsvorgang durch eine gerade Rohrstrecke zuzüglich der Anlaufstrecke, in welcher sich die parabolische Geschwindigkeitsverteilung herausbildet, also eine Anordnung wie sie im allgemeinen im Kapillarviskosimeter verwirklicht ist, betrachtet. Im Gebiet ausgebildeter Laminarströmung ist der Druck über den senkrechten Strömungsquerschnitt konstant, d. h. der Querdruckgradient ist Null; weiter ist der jedem Stromfaden in seiner gesamten Länge, d. i. vom Punkte der Geschwindigkeit Null bis Null, zugehörige Druckabfall gleichgroß. Da die einzelnen Stromfäden verschiedene Geschwindigkeit besitzen, also nach dem Bernoullischen Energiesatz einen verschiedenen Gesamtdruckabfall haben, der Druck in einem Querschnitt der ausgebildeten Strömung jedoch für alle Stromfäden gleichgroß ist, muß eine Druckübertragung zwischen den einzelnen Stromfäden stattfinden, die mittels der Zähigkeitswirkung durch Schubspannungen besorgt wird. Dieser Vorgang spielt sich in der Anlaufstrecke ab, in der mithin ein Querdruckgradient verschieden von Null besteht.

Das Vorhandensein eines Querdruckgradienten in der Anlaufstrecke kommt in seiner Wirkung auf den Längsdruckgradienten in dem Wert 0,12 des Hagenbachschen Korrekturfaktors zum Ausdruck. Die Erklärung dieses Wertes mit Hilfe des Begriffes der kleinsten Reibungsarbeit ist nur eine andere Form der Beschreibung, und zwar die energetische, im Gegensatz zur dynamischen.

In der Anlaufstrecke, dem entscheidenden Gebiet für die Herausbildung der Strömungsform, besteht also ein Längs- und ein Querdruckgradient. Überschreitet der Querdruckgradient infolge der erforderlichen Größe der zu übertragenden Beschleunigung oder infolge der Kleinheit des Zähigkeitswertes bei der Ausbildung der Strömungsform im Verhältnis zum Längsdruckgradienten ein gewisses Maß, so tritt eine Bewegung der Flüssigkeitsteilchen in der Querrichtung, d. h. Turbulenz, ein. Die Größe des Querdruckgradienten ergibt sich bei Betrachtung einer geraden Rohrstrecke von Kreisquerschnitt wie folgt:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \text{Querdruckgradient},$$

$$\frac{\Delta P}{l} = \text{Längsdruckgradient}.$$

Geschwindigkeitsverteilung nach dem Poiseuilleschen Gesetz:

$$w = \frac{\Delta P}{l} \cdot \frac{1}{4\eta} (r^2 - y^2) \qquad (1)$$

Bernoullische Gleichung:

$$\varrho w \frac{\partial w}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial y} \qquad (2)$$

$\frac{\partial w}{\partial y}$ aus Gleichung (1) in Gleichung (2) eingesetzt:

$$\frac{\Delta P}{l} \frac{\varrho w}{2\eta} y = \frac{\partial p}{\partial y}.$$

Den Höchstwert erreicht der Querdruckgradient an der Rohrwand mit

$$\frac{\Delta P}{l} \cdot \frac{\varrho w}{4\eta} d = \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_w, \qquad (3)$$

d. h. der Beginn der Turbulenz liegt an der Rohrwand, indem von dort unter dem Einfluß der Querkräfte Flüssigkeitsteilchen zur Mitte befördert werden. Gleichung (3) kann man mit $Re = \frac{\varrho w d}{\eta}$ in folgender Form schreiben:

$$Re = 4 \frac{(\partial p/\partial y)_w}{\Delta P/l}, \qquad (4)$$

d. h. die Reynoldssche Zahl ist gleich dem Verhältniswert von Quer- zu Längsdruckgradienten.

Ist $\frac{\partial p}{\partial y} > \frac{2300 \div 2400}{4} \cdot \frac{\Delta P}{l}$,

so erfolgt an der Wand Ablösung von Wirbeln, d. h. Turbulenz setzt ein. Gleichung (4) ist gleichfalls als Kriterium für die Ablösung von Wirbeln bei verzögerter Strömung zu benutzen; steigt infolge der Verzögerung der Wert von $\Delta P/l$, so nimmt bei gleicher Reynoldsscher Zahl auch die Querspannung $\partial p/\partial y$ zu, die bei Erreichung einer gewissen Größe die Ablösung von Wirbeln einleitet.

(Eingegangen 4. Mai 1934.)

BERICHTE.

Die Dispersion und Absorption elektrischer Wellen.

Von Werner Ziegler.

Inhaltsverzeichnis.

A. Theorien der Dispersion und Absorption elektrischer Wellen.
Das Maxwellsche ideale Dielektrikum.
Resonanzdispersion nach Drude.
Orientierungsdispersion nach Debye.
Vergleich der Theorien von Drude und Debye.
Einfluß der Assoziation.
Quantenmechanische Behandlung der Orientierungsdispersion.
Dispersion bei festen Körpern.
Dispersion und Absorption bei technischen Isolierstoffen.
Dispersion und Absorption bei kolloiden Systemen.
Dispersion und Absorption bei Elektrolytlösungen.
Zusammenhang zwischen den optischen und den hier behandelten Erscheinungen.
B. Meßmethoden.
Schwingungserzeugung.
Kapazitätsmethoden.
Brückenmethode.
Resonanzmethode.
Schwebungsmethode.
Kraftwirkungsmethode.
Wellenmethoden.
1. Erste Drudesche Methode.
2. Zweite Drudesche Methode.
Optische Methode.
Methode von Malsch.
C. Ergebnisse.
I. Reine Flüssigkeiten.
a) Wasser.
b) Alkohole.
1. Glyzerin.
2. Methylalkohol.
3. Äthylalkohol.
4. *n*-Propylalkohol.
5. Isopropylalkohol.
6. *n*-Butylalkohol.
7. Isobutylalkohol.
8. Amylalkohol.
c) Andere organische Flüssigkeiten.
1. Azeton.
2. Anilin.
3. Methyläther.
4. Äthyläther.
5. Benzol.
6. Chlorbenzol.
7. Chloroform.
8. Nitrobenzol.
9. Abietinsäureäthylester.
10. Kolophonium und Kolophoniumöle.
11. Kabelöl und Isolieröle.
12. Rizinusöl.
13. Harz.
d) Schwefel.
II. Lösungen.
III. Feste Körper.
IV. Gase.
D. Zusammenfassung.
Literaturverzeichnis.

A. Theorien der Dispersion und Absorption elektrischer Wellen.

Nach der Maxwellschen Theorie gibt es im idealen, nichtleitenden Dielektrikum keine Dispersion. Es gelten für den Absorptionsindex $\varkappa$ und für die Dielektrizitätskonstante ε die beiden Gleichungen:

$$\varkappa = 0; \quad \varepsilon = \left(\frac{c}{v}\right)^2 = n^2, \tag{1}$$

wobei c und v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Wellen im Vakuum bzw. im Dielektrikum bedeuten und n der Brechungsindex ist.

Hat das Dielektrikum aber eine Leitfähigkeit σ, so tritt Absorption auf und es gelten die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} \varkappa &= \frac{2\sigma}{\varepsilon \cdot \nu} \Big/ \left(1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2\sigma}{\varepsilon \cdot \nu}\right)^2}\right), \\ \varepsilon &= n^2(1 - \varkappa^2). \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

ν ist dabei die Zahl der Perioden pro Zeiteinheit, n hat wie oben die Bedeutung c/v. Leitfähigkeit hat also Dispersion und Absorption zur Folge. Von dieser normalen Dispersion soll im folgenden nicht die Rede sein. Das Experiment zeigte nämlich, daß es im elektrischen Spektrum auch anomale Dispersion gibt, die in keiner Weise durch die Leitfähigkeit bestimmt ist. Nur mit dieser wollen wir uns im folgenden beschäftigen.

Zu ihrer Erklärung nimmt Drude an, daß die Körper ähnlich wie im optischen auch im elektrischen Gebiet Eigenschwingungen besitzen. Diese Annahme führte ihn schließlich zu der folgenden Frequenzabhängigkeit der DK.[1]):

$$\varepsilon = n^2(1 - i\varkappa)^2 = \varepsilon_\infty + \frac{b \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2 + i\lambda d}. \tag{3}$$

ε_∞ gibt den Einfluß der Resonatoren wieder, deren Eigenfrequenzen weit von dem untersuchten, dem elektrischen Spektralgebiet abliegen.

λ = Wellenlänge.
λ_0 = Eigenfrequenz des Resonators.
$b = \dfrac{N' e^2 \lambda_0^2}{m \cdot \pi \cdot c^2}$.
$d = \dfrac{\lambda_0^2 \cdot r}{2\pi c}$.
N' = Zahl der Moleküle pro ccm.
r = Reibungskoeffizient des Resonators.
m = Masse des Resonators.
e = Ladung des Resonators.

1) Näheres siehe z. B. Romanoff, Die Dispersion und Absorption elektrischer Wellen; Geiger u. Scheel, Handbuch der Physik **15**, 1927.

Zerlegen wir die komplexe DK. ε in einen reellen $-\varepsilon'-$ und einen imaginären Teil $-\varepsilon''-$, so erhalten wir für ε' bzw. ε'':

$$\varepsilon' = n^2(1 - \varkappa^2) = \varepsilon_\infty + \frac{b\lambda^2(\lambda^2 - \lambda_0'^2)}{(\lambda - \lambda_0')^2 + d^2\lambda^2} \tag{3a}$$

$$\varepsilon'' = 2n^2\varkappa = db\,\frac{\lambda^3}{\lambda^2 - \lambda_0'^2)^2 + d^2\lambda^2}. \tag{3b}$$

Nach dieser Theorie können wir das Vorhandensein anomaler Dispersion erklären, und zwar erwarten wir das Auftreten von einzelnen scharfen Dispersionsstreifen an den Stellen des Spektrums, an denen der Körper Eigenschwingungen besitzt. Wir sprechen in diesem Fall mit Heim (45) von Resonanzdispersion.

Nun ist für die Dispersion im elektrischen Gebiet bei vielen Stoffen besonders ein breites Absorptionsgebiet charakteristisch, in welchem die DK. von dem statischen Wert ε_0 auf den optischen Wert ε_∞ abfällt. Drude macht auch für diese Erscheinung intermolekulare Eigenschwingungen verantwortlich, nimmt aber hier Resonatoren mit so großer Dämpfung an, daß man λ_0 gegenüber λ vernachlässigen kann. Dann wird aus unserer Gleichung (3) die folgende:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{b\lambda^2}{\lambda^2 + i\lambda d}, \tag{4a}$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + b\,\frac{\lambda^2}{\lambda^2 + d^2}, \tag{4b}$$

$$\varepsilon'' = db\,\frac{\lambda}{\lambda^2 + d^2}. \tag{4c}$$

Ganz anders deutet Debye diesen Abfall der DK. Er führt ihn nicht auf Eigenschwingungen von Ionen oder Elektronen im Molekül, wie Drude, zurück, sondern auf die Orientierung von fertigen Dipolen im elektrischen Feld. Bereits Drude hatte gefunden, daß sich dieser Abfall der DK. nur bei Körpern findet, die eine NH_2- oder OH-Gruppe enthalten. Nach unseren heutigen Kenntnissen sind indessen nicht diese Radikale als solche, sondern der dadurch bedingte polare Charakter der betreffenden Verbindungen wesentlich für die Erscheinung.

Debye gelangt schließlich – zunächst unter Beschränkung auf den flüssigen Zustand – unter Verwendung der klassischen Statistik für die Berechnung der Verteilungsfunktion der Dipolachsen in einem Raumelement, die sich einerseits unter der Wirkung eines elektrischen Feldes, andererseits unter der Wirkung der Wärmebewegung der Moleküle einstellt, und unter der Annahme der Gültigkeit der Mosottischen Hypothese, einer Annahme, die streng nur für

Gase und Dämpfe sowie für verdünnte Lösungen polarer Stoffe in nicht polaren Lösungsmitteln zutrifft, zu dem folgenden Ausdruck für die DK.:

$$\varepsilon = \frac{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0+2} + i\omega\tau \cdot \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty+2}}{\frac{1}{\varepsilon_0+2} + i\omega\tau \cdot \frac{1}{\varepsilon_\infty+2}}. \qquad (5a)$$

ε_0 = DK. für unendlich lange Wellen.
ε_∞ = DK. für unendlich kleine Wellen.
τ = bedeutet in dieser Gleichung die Relaxationszeit.

Legen wir ein elektrisches Feld an einen polaren Körper an, so werden sich die Dipole in die Feldrichtung einordnen und nach Abschalten desselben eine gewisse Zeit – die Relaxationszeit τ – gebrauchen, bis der ursprüngliche Zustand der Unordnung wieder hergestellt ist. Die Relaxationszeit τ ergibt sich zu[1]):

$$\tau = \frac{\zeta}{2kT}. \qquad (6)$$

ζ = innere Reibungskonstante der Moleküle.
k = Boltzmannsche Konstante.
T = Temperatur.

Zerlegen wir den Ausdruck (5a) für die komplexe DK. in den reellen und imaginären Teil, so erhalten wir:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \left(\frac{\varepsilon_0+2}{\varepsilon_\infty+2}\right)^2 \omega^2\tau^2}, \qquad (5b)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\frac{\frac{\varepsilon_0+2}{\varepsilon_\infty+2}\omega\cdot\tau}{1 + \left(\frac{\varepsilon_0+2}{\varepsilon_\infty+2}\right)^2 \omega^2\tau^2}. \qquad (5c)$$

Es läßt sich nun zeigen, daß formal die Theorie der Eigenschwingungen von Drude zu derselben Gleichung für die Frequenzabhängigkeit von ε führt wie die Dipoltheorie [s. Schrödinger (95)]. Um dies zu zeigen, gehen wir von der Gleichung (4a) aus und führen darin statt λ die Frequenz ν ein. Dann erhalten wir für $\nu = 0$:

$$b = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty,$$

und damit wird:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\nu d/c}.$$

Mit

$$\tau = \frac{d(\varepsilon_\infty + 2)}{2\pi c(\varepsilon_0 + 2)}$$

erhalte ich die mit Formel (5) identische Gleichung:

$$\varepsilon = \frac{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0+2} + i\omega\tau \cdot \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty+2}}{\frac{1}{\varepsilon_0+2} + i\omega\tau \cdot \frac{1}{\varepsilon_\infty+1}}. \qquad (7)$$

Die beiden Theorien unterscheiden sich im Ergebnis nur durch die Auslegung der Größe τ. Nach Drude ist diese gegeben durch:

$$\tau = \frac{\lambda_0^2 k(\varepsilon_\infty + 2)}{4\pi^2 c^2(\varepsilon_0 + 2)}. \qquad (8)$$

Da darin die hypothetische Eigenfrequenz λ_0 auftritt, kann man τ aus Gleichung (8) nicht berechnen. Anders bei der Dipoltheorie. Hier ist τ nach Gleichung (6) gleich:

$$\tau = \frac{\zeta}{2kT}.$$

Die Unbekannte ist hier die molekulare Reibungskonstante ζ, die maßgebend ist für die Einstellgeschwindigkeit der einzelnen Moleküle unter der Wirkung eines elektrischen Feldes. Diese kann man angenähert berechnen, wenn man

1. die Moleküle als Kugeln ansieht und das Stokessche Gesetz auf diese molekularen Vorgänge anwendet:

$$\zeta = 8\pi \cdot \eta \cdot a^3 \quad (a = \text{Molekülradius}).$$

2. wenn man die makroskopisch gemessene Zähigkeitskonstante η auch für molekulare Vorgänge in erster Näherung als maßgeblich betrachtet. So wird nach der Dipoltheorie τ schließlich auf andere meßbare Größen zurückgeführt.

$$\tau = \frac{4\pi \cdot \eta \cdot a^3}{kT}. \qquad (9)$$

Zur Nachprüfung der Theorie bringen wir die beiden Gleichungen (5b) und (5c) für die der Messung zugänglichen Größen ε' und ε'' auf die folgende Form:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty\left(\frac{\gamma}{\lambda}\right)^2}{1 + \left(\frac{\gamma}{\lambda}\right)^2}, \qquad (10b)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\frac{\frac{\gamma}{\lambda}}{1 + \left(\frac{\gamma}{\lambda}\right)^2}, \qquad (10c)$$

$$\gamma = \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2} \cdot \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot c \cdot \eta \cdot a^3}{kT}. \qquad (11)$$

Zunächst müßte γ für ein und dieselbe Temperatur sowohl aus Absorptions- als auch aus Dispersionsmessungen denselben Wert unabhängig von

1) Näheres siehe Debye, Polare Molekeln, 1929.

der Wellenlänge zeigen. Diese Forderung würde sich aus beiden Theorien ergeben. Aber die Debyesche Theorie läßt sich dadurch prüfen, daß man aus den γ-Werten mit dem entsprechenden η den Molekülradius berechnet, der sich aus sämtlichen γ-Werten bei den verschiedenen Temperaturen als gleich ergeben muß und den man mit dem aus anderen Methoden erhaltenen Werten vergleichen kann. Bei stark assoziierenden Flüssigkeiten, bei denen die Gültigkeit der Mosottischen Annahme in Frage gestellt ist, wird dies nicht der Fall sein. Auch bei sehr großen, langgestreckten Molekülen wird die gestellte Forderung wegen der Ungültigkeit der Stokesschen Formel für diesen Fall nicht erfüllt werden[1]). Mit vollem Recht könnte man eigentlich die Debyeschen Gleichungen nur anwenden bei verdünnten Lösungen polarer Moleküle in nichtpolaren Lösungsmitteln [siehe auch die Arbeiten von J. Weigle (107b) und H. Müller (80c)] und bei Gasen.

In der Literatur liegen verschiedene Versuche vor, den eben angedeuteten Einfluß der Assoziation theoretisch zu erfassen. Alle diese Versuche müssen ansetzen bei der Einführung der Mosottischen Hypothese in die Ableitung der Formel (5). Nach dieser ist die innere, auf das Molekül wirkende Feldstärke bestimmt durch:

$$F = E + 4\pi/3 \cdot J, \tag{12}$$

F = innere Feldstärke,
E = äußere Feldstärke,
I = Polarisation,

wobei man sich das betrachtete Molekül von einer kugelförmigen Hülle umgeben denkt und annimmt, daß die darin befindlichen Moleküle keinen Einfluß auf F ausüben. Diese Voraussetzung trifft natürlich streng nur für verdünnte Gase (aber auch für kubische Kristalle, siehe H. A. Lorentz, Theory of Electrons, Abschnitt 54, S. 313) zu. Bei assoziierenden Flüssigkeiten muß man den Einfluß der innerhalb der gedachten Kugel liegenden Moleküle berücksichtigen. Rein formal geschieht dies durch Einführung eines Zusatzgliedes, so daß der Ausdruck für die innere Feldstärke die folgende Gestalt annimmt:

$$F = E + 4\pi/3 \cdot J + 4\pi/3 \cdot s \cdot J. \tag{13}$$

Mit Hilfe dieses Ansatzes hat Malsch (61) die Berechnung der Frequenzabhängigkeit der DK. durchgeführt. Er gelangt zu zwei Gleichungen für ε' und ε'', die genau wie die Gleichungen (10) gebaut sind und nur an Stelle der durch (11) definierten Konstanten γ eine Konstante γ' enthalten. Der qualitative Verlauf der Dispersionskurve bleibt also erhalten, die Kurve wird etwas verschoben. Der Einfluß der Assoziation wirkt sich danach nur in der Änderung des konstanten Faktors aus. Die entsprechenden Gleichungen sind:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty \left(\frac{\gamma'}{\lambda}\right)^2}{1 + \left(\frac{\gamma'}{\lambda}\right)^2}, \tag{14b}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\frac{\gamma'}{\lambda}}{1 + \left(\frac{\gamma'}{\lambda}\right)^2}, \tag{14c}$$

$$\gamma' = \frac{(\varepsilon_0 + 2) + (\varepsilon_0 - 1)s}{(\varepsilon_\infty + 2) + (\varepsilon_\infty - 1)s} \cdot \frac{8\pi c \eta a^3}{kT}. \tag{15}$$

Bei Kenntnis des Molekülradius a kann man also aus γ' die durch den Assoziationsgrad bestimmte Größe s aus Gleichung (15) bestimmen.

Debye lehnt die Einführung eines Zusatzgliedes $4\pi s J/3$ ab[1]), da man nach ihm nicht erwarten kann, daß es „ein Maß für die Wechselwirkung der benachbarten Moleküle darstelle“[2]).

In der Gleichung (10) für ε ist außer der Frequenz γ die einzige veränderliche Größe, und zwar wächst diese mit sinkender Temperatur, da η sehr stark bei fallender Temperatur ansteigt. Man muß also den Abfall ε_0 auf ε_∞ auch bei ein und derselben Frequenz erhalten können durch Veränderung der Temperatur. Auf solche Untersuchungen soll jedoch im folgenden nur gelegentlich eingegangen werden.

Die oben angegebene Berechnung der Molekularpolarisation gilt für Flüssigkeiten und für Gase und Dämpfe. Allerdings bestehen besonders bei den letzteren zunächst Bedenken für die quantitative Richtigkeit, weil die Ableitung unter der Voraussetzung kontinuierlicher Energieverteilung geführt worden ist. Zwar kann man bei Flüssigkeiten die klassische Statistik wegen der starken Wechselwirkungen der Moleküle aufeinander anwenden, nicht aber bei Gasen.

1) Weiteres über die Verwendbarkeit der Stokesschen Formel auf molekulare Vorgänge siehe bei J. W. Williams u. J. L. Oncley, Journ. of Rheology **2**, 271, 1931.

1) Debye, Polare Molekeln, S. 8, 1929.

2) Dasselbe Problem taucht auch bei der Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation auf, siehe Malsch, l. c.; A. E. van Arkel u. I. L. Snoek (4); F. G. Keyes u. I. G. Kirkwood (52). Eine Übersicht über die ältere Literatur findet sich bei L. Estermann, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **8**, S. 264, und bei H. Sack, a. a. O., S. 315. Ferner sind in diesem Zusammenhang noch zwei experimentelle Arbeiten über die Druckabhängigkeit der Molekularpolarisation zu nennen: M. Forro, Zeitschr. f. Phys. **47**, 430, 1928, und W. E. Danforth jr., Phys. Rev. (2) **38**, 1224, 1931.

Es zeigte sich jedoch, daß die quantenmechanische Behandlung des Problems sowohl nach Born-Heisenberg als auch nach Schrödinger in erster Näherung zu demselben Ausdruck für das Dipolmoment führt wie die skizzierte klassische Rechnung[1]).

Ferner hat Debye[2]) gezeigt, daß die Gleichungen (10b), (10c) und (11) auch für feste Körper zu Recht bestehen, solange die Mosottische Annahme über das innere Feld ihren Sinn nicht verliert. Wir haben beim festen Zustand nur mit einem viel größeren γ bzw. einem τ von ganz anderer Größenordnung zu rechnen.

Die Eigenschaften eines normalen Dielektrikums sind nach Maxwell eindeutig durch seine DK. und seine Leitfähigkeit bestimmt. Für Abweichungen vom normalen Verhalten haben wir bisher Eigenschwingungen und Orientierung von Dipolen verantwortlich gemacht. Wir stoßen aber besonders bei technischen Isolierstoffen auf Absorptionserscheinungen, die sich nicht allein auf eine der eben angeführten Ursachen zurückführen lassen.

Für diese „dielektrischen Anomalien" gibt es noch drei Erklärungsmöglichkeiten:

1. Die Annahme von tatsächlichen Inhomogenitäten in der Struktur des Dielektrikums (DK. und Leitfähigkeit sind nicht im ganzen Dielektrikum konstant) unter Beibehaltung der Maxwellschen Gesetze. Hierauf basiert die Wagnersche Theorie der dielektrischen Verluste. Da sie viele hierher gehörenden experimentellen Tatsachen zu deuten gestattet, sei ganz kurz auf sie eingegangen.

Stellen wir uns ein Dielektrikum mit der DK. $\varepsilon_1 = \varepsilon_1' - i\varepsilon_1''$ und der Ohmschen Ableitung σ_1 vor, in dem Kugeln der DK. $\varepsilon_2 = \varepsilon_2' - i\varepsilon_2''$ und der Ableitung σ_2 suspensiert sind, und bezeichnen wir das Verhältnis des Volumens der Kugeln zum Gesamtvolumen mit p, so erhalten wir für die Frequenzabhängigkeit von ε' und $\operatorname{tg}\vartheta$ die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon' &= \varepsilon_\infty\left(1 + \frac{k}{1+\omega^2\tau'^2}\right) \\ \operatorname{tg}\vartheta &= \frac{k\omega\tau'}{1+k+\omega^2\tau'^2}. \end{aligned}\right| \qquad (16)$$

(Wegen $\operatorname{tg}\vartheta$ siehe Gleichung (20).)

In diesen Gleichungen stellt k einen Faktor dar, der von p, σ_1 und σ_2 sowie von ε_1' und ε_2' abhängt und τ' eine Relaxationszeit, die durch ε' und σ bestimmt wird. Für reelle Dielektrika wird man nun nicht nur eine Sorte „Kugeln", sondern mehrere mit verschiedenem ε_2 und σ_2 anzunehmen haben, um die dielektrischen Verluste wiedergeben zu können. Die Relaxationszeit ist hier von solcher Größenordnung, daß das Wagner-Gebiet in dem Schwingungsbereich von $1 - 10^3$ Hertz fällt. Auch die im folgenden angeführten Gründe führen alle zu Verlusten, die ihr Maximum im Wagner-Gebiet haben und mit steigender Temperatur anwachsen.

2. Es können Anomalien in der Stromleitung für diese Vorgänge verantwortlich gemacht werden (Ungültigkeit der Ohmschen Gesetze, Ionenleitung).

3. Ferner kann noch die dielektrische Verschiebung Unregelmäßigkeiten zeigen, so daß diese nicht allein durch den gleichzeitigen Wert für die elektrische Feldstärke bestimmt ist.

Böning (8) führt die dielektrischen Verluste bei festen Isolierstoffen auf Ionenadsorption an inneren Grenzflächen zurück, ähnlich auch Murphi und Lowry (80a).

Die Erscheinungen werden also hier sehr kompliziert, da diese verschiedenen Ursachen zusammenwirken und häufig auch noch von Adsorptionserscheinungen überlagert werden, die auf Dipolorientierung zurückzuführen sind. Noch unerfreulicher wird das Bild, wenn man bedenkt, daß es sich hier fast immer um chemisch undefinierte Stoffe bzw. Gemische handelt. Aus diesen Gründen ist die wissenschaftliche Ausbeute der zahlreichen Dispersions- und Absorptionsmessungen an technischen Isolierstoffen sehr gering, obwohl diese Messungen für die Industrie von größter Wichtigkeit sind. Ich verweise wegen weiterer Einzelheiten auf die entsprechenden Spezialabhandlungen, z. B. A. Gemant, Elektrophysik der Isolierstoffe, Springer, 1930. Hier möchte ich auch die Referate über die DK. von technischen Isolierstoffen von J. W. Williams (112), S. Whitehead (110) und E. Kirch (52a) erwähnen.

Für die Frequenzabhängigkeit in kolloiden Systemen haben Miles und Robertson (69) eine Theorie entwickelt. Über dieses Problem liegt ferner noch ein Vortrag von Errera, gehalten auf der Tagung der Kolloidgesellschaft 1932, vor (21). Marinesco (63 und 63a), Bloch und Errera (6b) und Williams (112a und 115a) geben Ansätze, um aus der Dispersionskurve kolloidaler Lösungen die Größe bzw. das Gewicht der Kolloidteilchen zu berechnen.

Auch in Elektrolytlösungen finden wir eine Dispersion, die sich nicht auf Resonanz- oder Orientierungsdispersion zurückführen läßt, sondern ursächlich verknüpft ist mit den in der Lösung vorhandenen Ionen. Die Behandlung dieses Problems geht jedoch über den Rahmen dieses Referates hinaus und liegt mehr auf dem Gebiete der Elektrochemie, so daß ich mich

1) Debye, Polare Molekeln, Kap. 7, S. 143.
2) Debye, Polare Molekeln, § 21, S. 118.

damit begnügen muß, auf die diesbezüglichen Monographien von Ebert[1]), H. Falkenhagen[2]) und G. Jung und A. Coehn[3]) zu verweisen.

An dieser Stelle möchte ich noch darauf hinweisen, daß wir nach der an den optischen Spektren entwickelten Theorie der Auswahlregeln für die möglichen Übergänge erwarten müssen, daß im kurzwelligen elektrischen Gebiet, bei Wellenlängen von einigen Zentimetern, sowohl atomarer Wasserstoff als auch ionisiertes Helium scharfe Absorptionsstreifen zeigen. Da für die Hauptquantenzahl n keine Beschränkung in der Auswahl der Niveaus besteht, können theoretisch auch Übergänge zwischen solchen mit gleichem n stattfinden. Dabei ist natürlich die Zahl der möglichen Übergänge durch die Bestimmungen für l und j eingeengt. Die erlaubten Quantensprünge habe ich nach W. Grotrian[4]) in der folgenden Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

n	Übergang	H, λ_{vac} in cm	He^+, λ_{vac} in cm
2	$2_1, \frac{5}{2} - 2_0, \frac{1}{2}$	2,74	0,171
3	$3_1, \frac{3}{2} - 3_0, \frac{1}{2}$	9,25	0,578
	$3_2, \frac{3}{2} - 3_1, \frac{1}{2}$		
	$3_2, \frac{5}{2} - 3_1, \frac{3}{2}$	27,75	1,735

Da die Frequenzunterschiede zwischen diesen Niveaus außerordentlich klein sind, so fallen die entsprechenden Linien in das hier behandelte Gebiet der kurzen elektrischen Wellen.

Auf einen anderen Zusammenhang zwischen den optischen und den hier behandelten Erscheinungen weisen M. Czerny und W. Schottky (13a) hin. Sie zeigen, daß bei einem festen Dielektrikum die gleichen Ursachen, die die Dämpfung der ultrarotenEigenschwingungen bedingen, auch im Gebiet ultrakurzer Radiowellen zu dielektrischen Verlusten Anlaß geben können. Über das Steinsalz liegt bereits einiges Material vor, um diesen Zusammenhang zu prüfen. Czerny hat eine Dispersionsformel für diesen Kristall ausgearbeitet, die über einen weiten Frequenzbereich Gültigkeit hat. Er setzt nun in diese Formel für die optischen Größen n und k (Extinktionskoeffizient) die entsprechenden elektrischen — σ = spezifische Leitfähigkeit und ε — ein und erhält aus seiner eingliedrigen Dispersionsformel schließlich folgende Gleichung für die Frequenzabhängigkeit des spezifischen Widerstandes w:

$$w = 0{,}60 \cdot 10^5 \lambda \text{ in } \Omega \cdot \text{cm}, \quad \lambda \text{ in cm},$$

während er findet, daß ε frequenzunabhängig ist und gleich 5,932.

B. Meßmethoden.

Seit Erscheinen der Arbeiten von W. Romanoff[1]) über das hier behandelte spezielle Thema und der Berichte von O. Blüh[2]), A. Güntherschulze[3]), G. Hoffmann[4]) und F. M. Clark[5]) über die DK. sind nur wenige neue Methoden zur Messung der DK. entwickelt worden. Ich beschränke mich daher auf die Angabe, welche Methoden die einzelnen Forscher verwendet haben, und gehe nur auf diejenigen näher ein, die in den angeführten Referaten noch nicht behandelt worden sind.

Bei der Schwingungserzeugung ist besonders zu erwähnen, daß jetzt immer mehr Quarzoszillatoren zur Stabilisierung der Frequenz verwendet werden, siehe z. B. J. H. L. Johnston und J. W. Williams (49) und Åkerlöf (1b). Zur Erzeugung kurzer elektrischer Wellen wurde von Mizushima (73, 75, 76) für die Wellenlänge 3,08 m die Holbornsche Schaltung benutzt. Für 56 cm Wellenlänge verwendete er (71, 72, 74) einen Sender nach Barkhausen-Kurtz. Der letztere wurde auch gebraucht von Devoto (16), Girard (31), Heim (45), Goldammer und Sack (32), Bock (7) und Scheremetzinskaja (94). A. Deubner (15) arbeitete sowohl mit dem bereits erwähnten Holborn- als auch mit dem Hollmann-Sender, Seeberger (95a) mit Ultrakurzwellenröhren nach K. Kohl. Bei allen diesen Sendern ist aber die Wellenlänge nur sprunghaft veränderlich, während es für unsere Versuche von Wichtigkeit wäre, einen ungedämpften Sender zu besitzen, der die Wellenlänge stufenlos einzustellen gestattet.

Dies erreicht Novolsilzew (81) mit der in der Fig. 1 dargestellten Anordnung. Die Selbstinduktion besteht aus den beiden fast geschlossenen Ringen a, an deren einem Ende das Gitter bzw. die Anode und an deren anderem Ende zwei parallele Messingstäbe b angelötet sind. Durch Verschiebung der beiden gleichen Kondensatoren C_1 und C_2 von je etwa 2000 cm Kapazität auf diesen Stäben kann man die gewünschte Wellenlänge einstellen. Novolsilzew konnte

1) Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik **12**, 1 (Leitfähigkeit in flüssigen Elektrolyten), 1932.
2) Elektrolyte (Leipzig, Hirzel, 1932).
3) Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik **4**, 4, 1933.
4) Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen **1**, 37, 1928.

1) l. c. und Physik. Zeitschr. **28**, 770, 1927.
2) Physik. Zeitschr. **27**, 226, 1926.
3) Geiger u. Scheel, Bd. 16, S. 540, 1927.
4) Wien-Harms, Bd. 10, 1930.
5) Journ. Franklin-Inst. **208**, 17, 1929.

mit seiner Anordnung den Wellenlängenbereich von 300–220 cm lückenlos bestreichen. Dasselbe erreicht May (65) mit einer Dreipunktschaltung. Die Induktivität besteht bei ihm aus zwei parallelen Drähten, deren wirksame Länge durch einen Blockkondensator einstellbar ist. Die Kapazität des Schwingkreises besteht nur aus der Gitter-Anodenkapazität der Röhre.

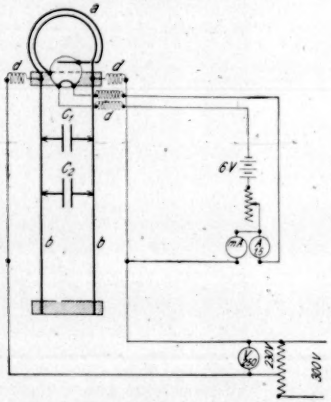


Fig. 1. Sender nach Novolsilzew (81) mit kontinuierlicher Veränderbarkeit der Wellenlänge.

Von den Meßmethoden sind zunächst die Kapazitätsmethoden zu nennen. Darunter versteht man solche, die die Kapazität eines Kondensators messen, einmal, wenn er leer ist, und das andere Mal, wenn er mit dem zu untersuchenden Dielektrikum beschickt ist. Aus dem Verhältnis dieser beiden Kapazitäten ergibt sich die DK. Ich möchte aber darauf hinweisen, daß man, falls das Dielektrikum Absorption zeigt, nach dieser Methode nicht die wahre DK. $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$, sondern nur den reellen Teil ε' aus diesem Verhältnis bestimmt[1]. Denn setzt man den Kondensator mit absorbierendem Medium gleich einem verlustfreien mit der Kapazität C mit parallelgeschalteten Widerstand W, so ist der Strom, der von einer Spannung $Ve^{i\omega t}$ hervorgerufen wird, einerseits gleich:

$$\left(i\omega C + \frac{1}{W}\right) Ve^{i\omega t} = i\omega\left(C - \frac{i}{\omega W}\right) Ve^{i\omega t}$$

und andererseits gleich:

$$\frac{d(\varepsilon \cdot C_0 Ne^{i\omega t})}{dt} = i\omega(\varepsilon' - i\varepsilon'') C_0 Ve^{i\omega t}$$

(C_0 = Kapazität des leeren Kondensators).

1) Debye, Polare Molekeln, S. 111, 1929.

Daraus folgt:

$$\varepsilon' = n^2(1 - \varkappa^2) = \frac{C}{C_0}, \tag{17a}$$

$$\varepsilon'' = 2n^2\varkappa = \frac{1}{\omega W C_0}. \tag{17b}$$

Ist der Widerstand W nicht parallel, sondern in Serie zu C geschaltet, so lauten die entsprechenden Gleichungen:

$$\varepsilon' = \frac{C/C_0}{1 + \omega^2 W^2 C^2}, \tag{18a}$$

$$\varepsilon'' = \frac{C}{C_0} \frac{\omega WC}{1 + \omega^2 W^2 C^2}. \tag{18b}$$

Da häufig für die Absorption nicht ε'', sondern die entsprechende Leitfähigkeit Λ in $\mathrm{Ohm^{-1}\,cm^{-1}}$ angeführt wird, gebe ich noch den Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen an[1]), wobei in dieser Gleichung statt der Kreisfrequenz ω die entsprechende Wellenlänge λ eingeführt worden ist.

$$\varepsilon'' = 60\,\lambda \cdot \Lambda. \tag{19}$$

An dieser Stelle sei noch vermerkt, daß besonders bei Messungen an technischen Isoliermaterialien häufig die absorbierte Energie durch den Verlustwinkel δ gemessen wird. Normalerweise eilt der Strom der Spannung um 90° voraus. Der Winkel δ, um den er gegebenenfalls hinter dieser 90°-Vorauseilung zurückbleibt, bezeichnet man als Verlustwinkel. Der Zusammenhang zwischen $\operatorname{tg}\delta$ und den bisher eingeführten Größen folgt aus der Gleichung (20):

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{1}{\omega WC} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{2\varkappa}{1 - \varkappa^2}. \tag{20}$$

Mitunter wird auch $\operatorname{tg}\delta$ als Kraftfaktor f bezeichnet.

Die Brückenmethode, wie sie von Nernst angegeben und dann zuerst von Joachim für Messungen mit ungedämpften Wellen verwendet worden ist, haben Danforth (14), Errera (20), Granier (37), Hartshorn und Oliver (44), Harries (43), Johnston und Williams (49), Kockel (56), Lunt (59), Morgan und Lowry (79), Race (87) und Smyth (96, 98) benutzt.

Die Resonanzmethode, die Walden zuerst angegeben hat und die von Lattey (58) und anderen weiterentwickelt worden ist, haben Talbott (100), Åkerlöf (1b), Astin (5), Goldammer (33), Granier (37), Johnston und Williams (49), Mizushima (73, 75, 76), Powers und Hubbard (85), Theodortschick (102) und Williams und Krchma (113) angewandt. Die Anordnungen der einzelnen Autoren unterscheiden sich hauptsächlich durch die Art

1) Debye, Polare Molekeln, S. 114, 1929.

der Aufnahme der Resonanzkurven. So hat Race (87) mit einem Thermokreuz gearbeitet, Anderson (3) mit einem Röhrenvoltmeter, Kitchin und Müller (54) mit Detektor und Amperemeter und Waibel mit einem Vibrationsgalvanometer (106). Kühlewein (57) findet es günstiger, oberhalb der Wellenlänge 600 m mit einem Voltmeter zu arbeiten und bei kürzeren Wellen mit einem Hitzdrahtamperemeter.

Die Schwebungsmethode, wie sie sich aus der Herwegschen Schaltung entwickelt hat, wenden Dietrich (17), Bretscher (9), Danforth (14) und Forró (24, 25) an. Die Modifizierung, die sie von Pungs und Preuner erhalten hat, bilden Graffunder und Weber (34, 35, 36, 107) weiter aus, indem sie sie auch für die Untersuchung von Substanzen mit Leitfähigkeit oder dielektrischen Verlusten geeignet machen. Sie schalten zu diesem Zweck dem Substanzkondensator einen variablen Widerstand parallel, und zwar benutzen sie dazu zwei antiparallel geschaltete Elektronenröhren. Die Amplituden messen sie mit einem Röhrenvoltmeter. Ferner haben mit einer Schwebungsmethode noch Grenacher (39), Hyslop und Carman (48) sowie Pyle (86) gearbeitet.

Auf einem ganz anderen Prinzip als die bisher geschilderten beruht die Ellipsoidmethode von Fürth (28, 29). Sie ist eine Kraftwirkungsmethode. Mit ihr haben Milicka (70) und Orthmann (83) ihre Untersuchungen ausgeführt.

Bei den jetzt zu besprechenden Wellenmethoden wird, außer bei der zweiten Drudeschen, die im Grunde auch eine Kapazitätsmethode darstellt, nicht direkt die DK., sondern der Brechungsindex n aus dem Verhältnis der Wellenlänge in Luft zu der im Dielektrikum bestimmt.

Die erste Drudesche Methode ist das erstemal mit ungedämpften Schwingungen von Holborn (47) verwendet worden. Ferner haben damit Deubner (15), Girard (31), Heim (45) und Sauzin (92) ihre Untersuchungen ausgeführt. Southworth (99) spannt das Lecher-System vertikal aus und sucht die Resonanz nicht durch Brückenverschiebung, sondern durch Verändern der Füllhöhe zu erreichen. Die Resonanz stellt er entweder durch ein Thermokreuz oder durch ein Amperemeter im Anodenstromkreis des Senders fest.

Die bei der ursprünglichen Anordnung nach Drude durch die Einstellung der Grenze Flüssigkeit—Luft auftretenden Schwierigkeiten und Fehler vermeidet Novolsilzew (81) dadurch, daß er das Lechersche System so anordnet, daß er es mit der Eingangsbrücke in die Flüssigkeit eintauchen konnte.

Auf den Arbeiten von Barkhausen-Kurtz (6) und Grechowa (38) weiterbauend, modifizierte Devoto (16) die erste Drudesche Methode wie folgt. Er führte von dem einen Draht des Lecher-Systems, das die beiden Gitter und Anoden zweier Elektronenröhren in der Barkhausen-Kurtz-Schaltung verbindet, einen Draht senkrecht in die Höhe. Es bilden sich dann auch elektrische Wellen längs dieses Drahtes aus. Indem er mit einer Erdungsvorrichtung diesen Draht abtastet, kann er durch Beobachtung des Milliamperemeters im Anodenstromkreis die Wellenlänge in Luft bestimmen. Über diesen Draht bringt er nun einen unten geschlossenen Glaszylinder an. Die Erdung besorgt er durch eine Platte, die den Zylinder gerade ausfüllt, mit dem Draht Kontakt hat und in der Höhe durch eine in hundertstel Millimeter eingeteilte Mikrometerschraube einstellbar ist. Mit dieser Anordnung kann er nun auch die Wellenlänge in Flüssigkeiten bestimmen und bekommt so aus dem Verhältnis der beiden Wellenlängen den Brechungsindex n.

Die erste Drudesche Methode gäbe prinzipiell nur richtige Resultate bei unendlicher Ausdehnung des Flüssigkeitsbehälters, durch welchen die Lecherschen Drähte laufen. Die Größe dieses Tanks ist also von Einfluß auf die erhaltenen Werte von n. Drake (18) umgeht diese Schwierigkeit dadurch, daß er nicht zwei parallele Drähte ausspannt, sondern einen Kupferdraht konzentrisch in einer Messingröhre anordnet, die gleichzeitig als Flüssigkeitsbehälter dient. Er erreicht damit, daß die elektrischen Feldlinien völlig im Dielektrikum verlaufen. Die wirksame Länge des Systems stellt er durch einen „Taucher" ein, der aus einer Kupferscheibe besteht, die sowohl mit dem Draht als auch mit der Röhre Kontakt hat. Der Kupferdraht ist kapazitiv mit einem Sender gekoppelt, die Resonanz beobachtet er durch die Messung des Anodenstromes, und die Wellenlänge in Luft bestimmt er durch einen Quarzoszillator.

Nach der zweiten Drudeschen Methode haben Alimova (2), Bock (7), Goldammer (32, 33), Heim (45) und Mizushima (71, 72, 74) gearbeitet. Auch May (65) benutzt für seine Messungen diese Anordnung in der Form, die sie von Coolidge erhalten hat, nur bringt er den Kondensator zwischen den beiden Überbrückungen der Lecherschen Drähte so an, daß er zwangsläufig immer in der Mitte zwischen diesen beiden Brücken bleibt. Dies erreicht er dadurch, daß er diese an einer Spindel mit gegenläufigem Gewinde befestigt. Diese Anordnung des Kondensators bezweckt eine maximale Brückenverschiebung.

Wyman (116 und 117) hat eine Methode entwickelt, die sich so wie die eben besprochene dadurch auszeichnet, daß sie nur geringe Substanzmengen beansprucht. Er taucht den ganz aus Metall bestehenden Resonanzkreis, der entweder Zylinder- oder Spiralform hat, völlig in die zu untersuchende Substanz ein und stimmt den Sender auf die Eigenfrequenz dieses Kreises ab.

Seeberger (95a) benutzt die Erscheinung, daß der Anodenstrom einer Kurzwellensenderöhre periodisch schwankt, wenn man den Abstand einer reflektierenden Wand von der Senderöhre jeweils um $\lambda/2$ ändert. Macht man diesen Versuch erst in Luft und dann in einer Flüssigkeit, so läßt sich der Brechungsindex der letzteren berechnen.

Ferner hat Seeberger noch zwei andere Methoden entwickelt. Bei der einen spannt er ein Lecher-System vertikal aus, dessen unteres Ende lose mit einem Sender gekoppelt ist und dessen oberes mit einer Küvette versehen wurde. Innerhalb der Meßflüssigkeit in der Küvette war eine Reflexionsplatte beweglich angebracht, so daß die wirksame Schichtdicke der untersuchten Substanz verändert werden konnte. Aus den durch diese Änderung gewonnenen Resonanzkurven konnten n und $\varkappa$ bestimmt werden.

Bei der anderen Methode schaltete er zwischen Sender und Empfänger das Gefäß mit der zu untersuchenden Substanz, deren Schichtdicke er verändern konnte. Nachdem er Proportionalität zwischen dem Detektorstrom im Empfänger und der Strahlungsenergie festgestellt hatte, konnte er $\varkappa$ mit Hilfe dieser Anordnung bestimmen.

Aus der Phasendifferenz zweier Teile einer Welle, von denen der eine durch Luft, der andere durch das zu untersuchende Dielektrikum gegangen ist, berechnete McCarty (10) den Brechungsindex. Er bestimmte die Phasendifferenz aus der Gestalt der Lissajouschen Figuren, die auf dem Schirm eines Kathodenstrahlenoszillographen aufgezeichnet wurden, durch die gleichzeitige Einwirkung zweier Schwingungskreise, die die beiden Teile der Welle empfingen, auf den Kathodenstrahl. Die beiden Kreise waren an den beiden gegenüberliegenden Paaren von Ablenkungsplatten des Oszillographen befestigt.

Mit gedämpften Schwingungen, entsprechend einer Wellenlänge von 28 cm, die er mittels eines Senders nach Leimbach erzeugte, arbeitete Zakrzewsky (118). Er ahmt die optische Methode von Möbius und Eckert nach. Er mißt die Energie eines im Brennpunkt eines Hohlspiegels stehenden Senders erstens direkt, und zweitens, nachdem die Strahlung desselben das zu untersuchende Dielektrikum durchsetzt hat, und erhält so den Absorptionsindex $\varkappa$.

Die angegebenen Methoden gestatten, wie bereits angedeutet, auch Absorptionsmessungen auszuführen. Diese beruhen außer bei der optischen Methode alle auf einer Widerstandsmessung, wobei der unbekannte Widerstand durch einen annähernd frequenzunabhängigen ersetzt wird und die eigentliche Widerstandsmessung auf eine Bestimmung der Dämpfung hinausläuft. Malsch (60, 62) hat eine Methode ausgearbeitet, „die direkt die Absorptionsenergie (Wärmemenge) zu messen gestattet, und zwar absolut". Sie beruht auf der Messung der beim Stromdurchgang erzeugten Joule schen Wärme. Die den Kondensator füllende Substanz habe die Leitfähigkeit A, die Leitfähigkeitskapazität des Gefäßes sei C, die anliegende Wechselspannung sei durch $V = V_0 \sin \omega t$ definiert und Q sei die in der Zeit t erzeugte Joulesche Wärme. Dann ist:

$$Q = V^2 A C t. \tag{21}$$

Das bedeutet, daß man durch die Bestimmung von Q und V die Hochfrequenzleitfähigkeit A bestimmen kann.

Die experimentelle Durchführung dieses Prinzips geschah mit der in Fig. 2 gezeichneten Anordnung. Q wurde durch die Ausdehnung der

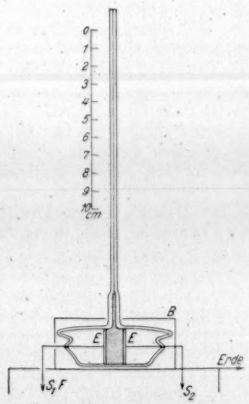


Fig. 2. Zur Messung der Hochfrequenzleitfähigkeit nach Malsch (60, 62).

Flüssigkeit, d. h. durch die mikroskopisch beobachtete Steighöhe in der Kapillare, und V durch ein Elektrometer gemessen, dessen eine Schneide S_1 ebenso wie der Faden F mit der einen Elektrode E und dessen andere Schneide S_2 mit der anderen Elektrode und dem geerdeten Gehäuse

verbunden wurde. Diese Methode gestattet nach Malsch Änderungen der Leitfähigkeit von der Größenordnung 10^{-8} festzustellen.

C. Ergebnisse.

Es werden im folgenden nur solche Arbeiten referiert, die nach dem Erscheinen des Romanoffschen Artikels über das gleiche Thema (l. c.) veröffentlicht worden sind, also solche aus der Zeit von 1928 bis zum Oktober 1933. Ältere Arbeiten werden nur zum Vergleich herangezogen, wobei möglichst nur solche berücksichtigt werden, die mit ungedämpften Schwingungen ausgeführt worden sind, weil der Einfluß der Dämpfung auf die Dispersion und Absorption elektrischer Wellen nur schwer zu übersehen ist [siehe Romanoff, l. c. S. 506, Potapenko (84)] und überdies meistens die Angabe des logarithmischen Dämpfungsdekrementes der verwendeten Schwingungen fehlt. Bei den mit gedämpften Schwingungen ausgeführten Arbeiten ist dies besonders vermerkt, sonst verweise ich wegen der Versuchsanordnungen auf den Abschnitt B, Meßmethoden. In der Berichtszeit sind nur in den Arbeiten von Alimova (2), Frankenberger (26, 27) und Zakrzewski (118) gedämpfte Schwingungen verwendet worden.

Der Stoff wurde folgendermaßen eingeteilt:

I. Reine Flüssigkeiten.
II. Lösungen.
III. Feste Körper.
IV. Gase.

Dabei wurde zunächst das experimentelle Material der einzelnen Forscher zusammengestellt und miteinander verglichen, auf das Vorhandensein von Resonanzdispersion (scharfe Dispersions- und Absorptionsstreifen) geprüft und dann das Gebiet des Abfalls der DK. von ε_0 auf ε_∞ auf seine Übereinstimmung mit den Theorien von Drude und Debye untersucht. Zu diesem Zweck wurde aus den Dispersionsmessungen nach Gleichung (10b) und aus den Absorptionsmessungen nach Gleichung (10c) γ_D bzw. γ_A berechnet. In Gleichung (10c) wurde mit Hilfe der Gleichung (19) ε'' durch die Hochfrequenzleitfähigkeit A ersetzt.

$$\gamma_D = \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon'}{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}\right)^{1/2} \cdot \lambda \qquad (22)$$

$$\gamma_A = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{120\,A} \pm \sqrt{-\lambda^2 + \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{120\,A}\right)^2}. \qquad (23)$$

Aus der Konstanz von γ und der Übereinstimmung zwischen γ_D und γ_A für ein und dieselbe Temperatur konnte man dann bereits auf die Gültigkeit der Theorien schließen. Der besseren Anschaulichkeit halber wurde, falls die Übereinstimmung zwischen den einzelnen γ-Werten es sinnvoll erscheinen ließ, ein Mittelwert für jede Temperatur gebildet und mit diesem durch Einsetzen in die Gleichung (10) die Kurven für die Frequenzabhängigkeit von ε' und ε'' bzw. A konstruiert. Der Vollständigkeit halber sei hier noch die Gleichung für A wiedergegeben:

$$A = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{60\,\lambda} \cdot \frac{\frac{\gamma}{\lambda}}{1 + \left(\frac{\lambda}{\gamma}\right)^2}. \qquad (24)$$

Nach Debye kann man γ noch weiter auswerten und daraus mit Hilfe von Gleichung (11) den Molekülradius a berechnen, der sich natürlich als temperaturunabhängig erweisen muß.

$$a^3 = \frac{\gamma\,(\varepsilon_\infty + 2)\,kT}{(\varepsilon_0 + 2)\,8\pi^2 c\eta}. \qquad (25)$$

Schließlich wurde a mit den nach anderen Methoden erhaltenen Werten verglichen.

Für diese Berechnungen werden die Werte für die statische DK. und für die DK. für unendlich kleine Wellen benötigt. ε_0 wurde aus der Frequenzabhängigkeit von ε' extrapoliert und für ε_∞ wurde das Quadrat des Brechungsindex für die D-Linie gesetzt. n_D wurde ebenso wie die Zähigkeitskonstante η dem Landolt-Börnstein entnommen.

I. Reine Flüssigkeiten.

a) Wasser.

Der Bau des elektrischen Spektrums des Wassers ist nach den Messungen der Autoren, die mit gedämpften Wellen gearbeitet haben, ein sehr komplizierter. Es sind Dispersionsstreifen in den folgenden Wellenlängengebieten gefunden worden:

1. In dem Gebiet zwischen 124–62 cm fand Iwanow (51) zahlreiche Dispersionsstreifen. Rückert (90), dessen Untersuchungen sich über den Bereich von 250–57 cm erstrecken, konnte keine feststellen, fand aber anomale Dispersion in dem Gebiet zwischen 120 bis 57 cm. Dieses Ergebnis spricht nicht unbedingt gegen das von Iwanow, da dieser in viel kleineren Wellenlängenabständen die DK. bestimmt hat als Rückert und letzterer so die Dispersionsstreifen übersehen haben kann. Ein Iwanowscher Streifen bei 86 cm wurde von Potapenko (84) bestätigt.
2. Zwischen 70 und 20 cm fand Colley (12) Dispersionsstreifen. Seine Angaben konnten von Rukop (91) und Weichmann (108, 109)

Tabelle II.

Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten des Wassers.

λ in cm	$\varepsilon_{17°}$ bzw. $n^2_{17°}$	Genauigkeit	Leitfähigkeit in A^{-1} cm^{-1}	Bemerkungen	Autoren
12,6	79,0	—	—	—	M. Seeberger (953)
13,6	80,0	—	—	—	
14	74,3	—	—	—	
19	84,6	—	—	—	
24	79,0	—	—	—	
23	81	—	—	—	K. Zakrzewski (118)
23—73	81,15	(± 2,8)	$2 \cdot 10^{-6}$	—	E. Frankenberger (26, 27)
36—320	80,67	0,3 Proz.	—	—	W. Heim (45)
49,13—69,56	80,9	(± 0,4)	—	—	P. Girard und P. Abadie (31)
70	81,86	± 0,28	—	—	S. Scheremetzinskaja (94)
91,24	81,06	0,1 Proz.	—	—	G. Devoto (16)
150	81,47	—	$< 10^{-6}$	—	J. Åkerlöf (1b)
124,4—276,4	79,5	0,45 Proz.	—	—	G. C. Southworth (99)
220—290	81,07	0,3 Proz.	$8—15 \cdot 10^{-6}$	—	M. Alimova (2)
220—300	81,05	0,17 Proz.	$7,6—10 \cdot 10^{-6}$	—	N. Novolsilzew (81)
242 und 444	73	± 1	$2 \cdot 10^{-6}$	—	M. Sauzin (92)
267,8—270,14	80,88	0,1 Proz.	$1,5 \cdot 10^{-6}$	—	A. Deubner (15)
266,1—268,8	81,5	(± 0,3)	—	—	F. Holborn (47)
332—702	81	(± 9)	—	Ohne Temperaturangabe	L. C. Mc Carty und L. T. Jones (10)
368,2—8112	81,48	0,2 Proz.	—	—	J. Wyman jr. (117)
391,8—2547	81,55	± 0,05	$1,08 \cdot 10^{-5}$	—	F. H. Drake, G. W. Pierce, M. T. Dow (18)
$3,42 \cdot 10^3$—$1,03 \cdot 10^4$	81,4	(± 3,2)	—	—	R. T. Lattey (58)
$1 \cdot 10^4$	81,26	—	$2 \cdot 10^{-5}$	—	K. Theodortschick (102)
$1 \cdot 10^4$	82,3	± 0,5	—	—	A. Astin (5)
$2 \cdot 10^4$	88	—	—	—	W. F. Powers und J. C. Hubbard (85)
$5 \cdot 10^4$	81,14	0,1 Proz.	—	—	L. Kockel (56)
$6 \cdot 10^8$	78	etwa 6 Proz.	—	Ohne Temperaturangabe	R. Fürth (28, 29)

qualitativ bestätigt werden, wenn auch der Verlauf der Dispersionskurven im einzelnen bei den verschiedenen Autoren ein sehr verschiedener ist.

3. Zwischen 3,5—0,7 cm hat Möbius (78) einen Dispersionsstreifen gefunden, während Tear (101) in dem Bereich von 2,7—0,4 cm drei Streifen anomaler Dispersion feststellen konnte.

Das zweite Gebiet zwischen 70 und 20 cm ist auch in neuerer Zeit Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. Und zwar wurden in dem Institut von Mie (68), in welchem die Rukopschen und Weichmannschen Untersuchungen ausgeführt worden sind, auch weiterhin Messungen mit gedämpften Schwingungen gemacht. Frankenberger (27), der diese Untersuchungen ausführte (1. Drudesche Methode), stellte zunächst fest, daß sehr sorgfältig gereinigtes Wasser die von Weichmann gefundenen Dispersionsstreifen nicht zeigt (siehe Fig. 3), wohl aber Lösungen von Na_2SiO_3. In einer späteren Arbeit (26) kann er aber auch diese Angabe nicht mehr bestätigen, weder Na_2SiO_3 noch kolloidale

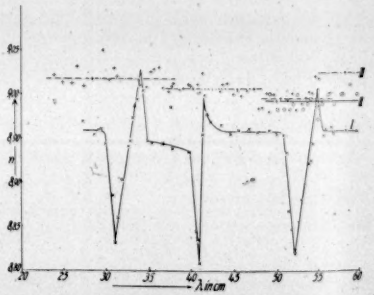


Fig. 3. Frequenzabhängigkeit des Brechungsindex des Wassers (17° C) nach Messungen von Frankenberger (26, 27), Girard (31) und Weichmann (108, 109).
Weichmann, Kurve I: ×; Girard, Kurve II: ○; Frankenberger, Kurve III: +.

Kieselsäure oder *NaOH*-Lösungen zeigen die Streifen. Auch Girard (31), der mit ungedämpften Schwingungen dieses Gebiet untersuchte, fand weder bei reinem Wasser noch bei Silikatlösungen irgendeine Andeutung der Dispersionsstreifen. In Fig. 3 sind die Messungen von Girard und Frankenberger denen von Weichmann gegenübergestellt. Es ist nicht die DK., sondern der Brechungsindex aufgetragen worden, da die Forscher alle mit der 1. Drudeschen Methode gearbeitet haben.

Leider sind die meisten der sonstigen sehr zahlreichen Messungen über die Frequenzabhängigkeit der DK. des Wassers in verhältnismäßig großen Frequenzintervallen ausgeführt worden, so daß die in dem ersten und dritten Gebiet gefundenen Dispersionsstreifen noch nicht nachgeprüft worden sind. Nur in dem Gebiet zwischen 220 und 300 cm liegen Messungen vor, die von mm zu mm ausgeführt worden sind. Streifen anomaler Dispersion sind in keinem Falle gefunden worden. Auch fehlen Messungen in dem besonders interessanten Bereich, in welchem der Abfall der DK. von dem statischen auf den optischen Wert zu erwarten ist.

In der nebenstehenden Tabelle II habe ich sämtliche Messungen über die Frequenzabhängigkeit der DK. des Wassers, die mit ungedämpften Wellen vorgenommen sind, zusammengestellt und außerdem noch die mit schwach gedämpften Wellen gemachten Untersuchungen von Frankenberger (26), Zakrzewski (118) und Alimova (2). Ich habe sämtliche Werte der DK. auf 17° C umgerechnet, wobei ich, falls die Autoren selbst die Temperaturabhängigkeit bestimmt haben, die von ihnen angegebene Formel für diese benutzt habe. Anderenfalls verwendete ich den Wert von Coolidge $\Delta\varepsilon$ pro Grad $= -0{,}352$ (13). Als Maß für die Reinheit des verwendeten Wassers habe ich, soweit sie in den einzelnen Arbeiten angegeben worden war, die Leitfähigkeit vermerkt. Falls von den Autoren keine Genauigkeitsangabe für ihre Messungen vorlag, wurde, soweit mittlere Werte vorlagen, die größte Abweichung vom Mittelwert vermerkt.

Zu erwähnen ist noch, daß Zakrzewski den Absorptionsindex des Wassers bei 20,2° C mit gedämpften Schwingungen entsprechend einer Wellenlänge von 23 cm zu 0,62 bestimmte.

b) Alkohole.

1. Glyzerin.

Von den Alkoholen ist besonders häufig der dreiwertige Alkohol Glyzerin untersucht worden, weil man wegen seiner großen Zähigkeit nach der Debyeschen Theorie bereits bei Zimmertemperatur den Abfall der DK. auf ihren optischen Wert mit zunehmender Frequenz in dem verhältnismäßig bequem zugänglichen Wellenlängenbereich zwischen 10 und 1 m zu erwarten hat. Andererseits spricht gegen die Verwendung von Glyzerin als Versuchssubstanz besonders sein starkes Bestreben, Wasser aufzunehmen. Den Einfluß des Wassergehaltes auf die DK. haben W. Heim (45) und Åkerlöf (1b) untersucht. Die DK. wird bei zunehmendem Wassergehalt größer.

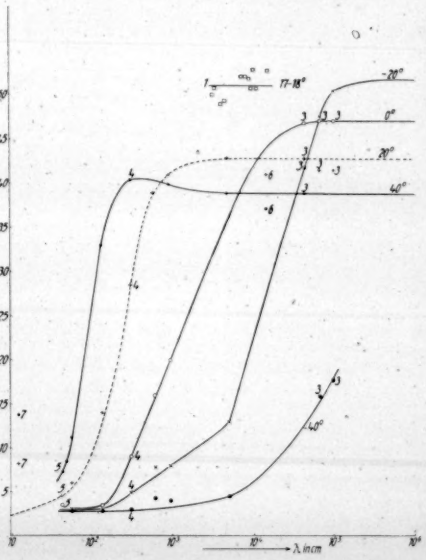


Fig. 4. Frequenzabhängigkeit der DK. (ε') von Glyzerin für 40°, 20°, 0°, −20°, −40° C nach Messungen von:

1. Lattey..... 17—18° C; 33,2 — 152 · 10² cm
2. Danforth.. 0°; 7,6 · 10⁸ cm.
3. Graffunder — 44,10⁸, 1 · 10⁸, 6,7 · 10⁴ cm.
4. Bock..... — 136 cm.
5. Voigt..... — 44,4 cm.
6. Åkerlöf.... — 15 · 10⁸ cm.
7. Seeberger. — 12,6 cm.

Alle übrigen Werte sind von Mizushima entnommen.

—— gemessene Kurve. ----- berechnete Kurve.
• 40, + 20, ○ 0, × − 20, ⊕ − 40° C.

In Fig. 4 habe ich die Ergebnisse zusammengefaßt, indem ich für fünf verschiedene Temperaturen die Isothermen der Frequenzabhängigkeit der DK. aufgetragen habe. Man sieht, daß mit sinkender Temperatur ε_0 wächst und der Abfall nach ε_∞ zu längeren Wellen hinwandert.

Tabelle III.

Absorptionsmessungen an Glyzerin.

Wellenlänge in cm	12,6	44,4	57,8	136	308	950	5000
Autor	Seeberger (95a)	Voigt (105)	Mizushima (71, 72)	Bock (7)	Mizushima (73, 75, 76)		
Temperatur in °C	$\varkappa$				$\Lambda \cdot 10^{-5}\ \Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$		
40	0,36	0,46	0,32	0,16	58	4	1
20	0,21	0,37	0,32	0,33	95	15	1
0	—	0,17	0,21	0,09	30	26	4
−20	—	—	0,10	0,01	6	4	24
−40	—	—	0,03	0,01	2	1	1

Die Werte verschiedener Autoren stimmen trotz der Unbestimmtheit in der Zusammensetzung des Untersuchungsmaterials recht gut überein, wenn man von den Werten von Lattey (58) und Seeberger (95a) sowie den älteren, mit gedämpften Wellen ausgeführten und hier nicht verzeichneten Messungen (diese siehe Romanoff, l. c.) absieht.

Außer den eben erwähnten Messungen von Lattey sind noch die Messungen von Bock (7), Danforth (14), Graffunder (36), Mizushima (71–76), M. Seeberger (95a) und Voigt (105) eingetragen, wobei die Messungen von Voigt noch mit gedämpften Schwingungen ausgeführt worden sind. Nicht mit für diese graphische Darstellung verwertet werden konnten die Messungen von W. Heim (45), weil dieser nur eine graphische Darstellung seiner Ergebnisse gibt. Er hat eine Versuchsreihe bei 17,8° und eine bei 40° durchgeführt mit 98 Proz. Glyzerin. Seine Werte stimmen nicht mit denen Mizushimas überein, er kann sie auch nicht durch eine nach der Formel (5) berechneten Kurve quantitativ wiedergeben.

Die Absorptionsmessungen an Glyzerin habe ich in der Tabelle III zusammengestellt. Bock (7), Voigt (105) und Seeberger (95a) haben direkt den Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ angegeben, ebenso auch Mizushima (71, 72, 74) für seine Messungen mit der Wellenlänge 57,8 cm. Bei den anderen Wellenlängen hat Mizushima die entsprechende Hochfrequenzleitfähigkeit Λ vermerkt.

Zur Prüfung der Theorie wurde zunächst γ sowohl aus den Dispersions- als auch den Absorptionsmessungen nach Gleichung (22) und (23) berechnet. Dafür ist die Kenntnis von ε_0 und ε_∞ für die verschiedenen Temperaturen nötig. ε_0 wurde aus der Frequenzabhängigkeit von ε' für die Temperaturen 40, 20, 0 und −20° nach der Fig. 4 extrapoliert. Für ε_∞ wurde das Quadrat des Brechungsindex für die D-Linie gesetzt. Dieser wurde für 20° zu 1,473 aus den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen. Die Temperaturabhängigkeit von n ist nicht bekannt. Es wurde schließlich mit den in der Tabelle IV zusammengestellten Werten gerechnet, die auch das Ergebnis der Rechnung zeigt.

Tabelle IV.

Temperatur .	40°		20°		0°		−20°	
ε_0	39		43		47,3		52	
$n_D^2 = \varepsilon_\infty$	2,16		2,17		2,18		2,19	
λ in cm	γ_D	γ_A	γ_D	γ_A	γ_D	γ_A	γ_D	γ_A
10^5	—	—	—	—	3331	—	16370	—
$6{,}7 \cdot 10^3$	—	—	—	—	2231	—	20320	—
$4{,}4 \cdot 10^3$	0	—	0	—	3600	—	—	—
$5 \cdot 10^3$	0	—	0	401	3447	1441	9497	750
$9{,}5 \cdot 10^2$	—	59	216	208	1176	355	2614	50
$6{,}1 \cdot 10^2$	94	—	201	—	855	—	1730	—
$3{,}08 \cdot 10^2$	—	99	229	205	723	39	1216	8
$1{,}36 \cdot 10^2$	60	—	213	—	783	—	943	—
57,8	101	—	180	—	425	—	401	—
44,4	110	—	571	—	809	—	—	—
Im Mittel:	101		205		—		—	

γ_D wurde aus den Dispersionsmessungen und γ_A aus den Absorptionsmessungen bestimmt.

Von einer Konstanz von γ kann man nur bei 20° und vielleicht noch bei 40° sprechen. Auch die Übereinstimmung zwischen den aus der Leitfähigkeit und aus der Dispersion bestimmten Werten von γ ist sehr schlecht. Es konnte daher nur für + 20° und für 40° ein Mittelwert von γ gebildet und mit diesem die Frequenzabhängigkeit von ε' nach Formel (10b) berechnet werden. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in der Fig. 4 für 20° als gestrichelte Linie eingetragen. Diese Kurve gibt den experimentellen Verlauf gut wieder. Es wurde davon abgesehen, die für 40° berechnete Kurve in die Figur einzutragen, da sie den experimentell gefundenen Verlauf nicht wiederzugeben vermag. Auch die Absorptionsmessungen stimmten mit den berechneten Werten nur schlecht überein.

Aus $\gamma = 205$ für 20° wurde mit $\eta = 12{,}87$ der Moleküradius a zu 1,36 Å berechnet, für 40° mit $\eta = 2{,}675$ und $\gamma = 101$ zu 0,4 Å. Mizushima gibt aus seinen Messungen für a 0,4 Å an. Man müßte für Glyzerin einen Wert von etwa 2,7 Å erwarten. Im Falle des Glyzerins liefert also die Debyesche Theorie keinen vernünftigen Wert für a.

2. Methylalkohol.

Beim Methylalkohol liegen Messungen von Mizushima (71, 73–76) vor, der sowohl die DK. als auch den Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Frequenz in einem großen Temperaturbereich untersucht hat. Ferner hat Malsch (60, 62) die Hochfrequenzleitfähigkeit für Methylalkohol bei 20° für 76, 48 und 28 m untersucht. M. Seeberger (95a) hat bei 18° und 14 cm Wellenlänge ε' zu 22 und $\varkappa$ zu 0,225 bestimmt. Die Ergebnisse für die DK. sind in der Fig. 5 zusammengestellt. Es fällt besonders auf, was aber auch schon beim Glyzerin bei der 40°-Kurve zu bemerken war, daß die DK., wenn

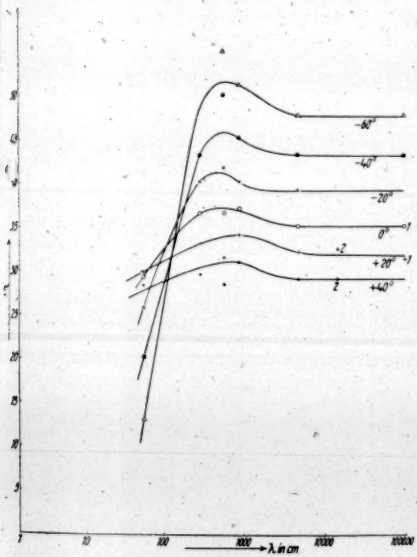


Fig. 5. Frequenzabhängigkeit der DK. (ε') von Methylalkohol nach Messungen von Mizushima. Ferner sind noch die für die statische DK. von Abegg und Seitz erhaltenen Werte (in der Figur mit 1 bezeichnet) sowie die Messungen von Åkerlöf (mit 2 bezeichnet) eingetragen.

• 40, + 20, ○ 0, × − 20, ⊕ − 40, △ − 60° C.

man von kürzeren nach längeren Wellen fortschreitet, zunächst nach dem normalen Anstieg noch über den statischen Wert dieser Größe hinausgeht, eine Eigenschaft, die die Theorie nicht zu erklären vermag.

Die Absorptionsmessungen der genannten Autoren sind in der Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V.

Absorptionsmessungen an Methylalkohol.

Wellenlänge in cm	58	308	950	2800	4800	5000	7600
Autor	Mi.[1])	Mi.	Mi.	Ma.[2])	Ma.	Mi.	Ma.
Temperatur in ° C	$\varkappa$	$\Lambda \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$					
40	0,05	4	2	—	—	< 1	—
20	0,08	4	2	0,122	0,035	< 1	0,0155
0	0,12	9	2	—	—	< 1	—
− 20	0,19	20	2	—	—	< 1	—
− 40	0,26	56	4	—	—	< 1	—

1) Mi. = Mizushima.
2) Ma. = Malsch.

Die Konstanz der aus den experimentellen Werten berechneten Größe γ ist unbefriedigend, wie die Tabelle VI zeigt. Nur aus den Werten von Malsch ergibt sie sich einigermaßen konstant. Malsch selbst gibt einen Wert von 18,8 für γ bei 20° an.

Tabelle VI.

γ für Methylalkohol.

Temperatur	40°		20°		0°		− 20°		− 40°		− 60° C	
$n_D^2 = \varepsilon_\infty$	2,03		2,042		1,80		1,82		1,85		1,88	
ε_0	29		31,5		35,2		39		43,5		48	
γ in cm	γ_D	γ_A	γ_D	γ_A	γ_D	γ_A	γ_D	γ_A	γ_D	γ_A	γ_D	γ_A
58	9	—	14	—	27	—	43	—	65	—	102	—
308	—	8	—	8	—	15	—	30	34	81	—	—
610	92	—	36	—	—	—	—	—	—	—	—	—
950	—	40	—	39	—	33	—	29	—	72	—	137
2800	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—
4800	—	—	—	17	—	—	—	—	—	—	—	—
5000	0	—	—	—	388	—	0	—	551	—	524	—
7600	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—
Mittelwert:	—		22		—		—		—		—	

Für 20° wurde aus γ mit $\eta = 5{,}957 \cdot 10^{-3}$ der Radius des Methylalkoholmoleküls zu $1{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm berechnet. Malsch findet 1,8, Mizushima 1,7 Å. Der aus den kritischen Daten bestimmte Wert ist demgegenüber in befriedigender Übereinstimmung 1,9 Å.

3. Äthylalkohol.

Für 25° C liegen für Äthylalkohol Messungen von Lunt (59) in dem Bereich von $2{,}68 \cdot 10^6$ – $6{,}70 \cdot 10^7$ cm vor, ferner solche von Wyman (116) mit 17,005 m, 749,3 m und 397 m Wellenlänge, und schließlich noch mit $3 \cdot 10^4$ cm von Williams und Krchma (113) sowie von Matsurka (64). Danforth (14) bestimmte die DK. mit einer Wellenlänge von $1{,}214 \cdot 10^5$ cm. Die Temperaturabhängigkeit der DK. dieses Alkohols wurde mit 600 m von Smyth (96), mit 150 m von Åkerlöf und mit 50, 9,5, 6,1,

3,08 m und 59 cm von Mizushima (72–76) untersucht. Zu erwähnen sind ferner noch die Ergebnisse von Seeberger (95a), der für 14 cm bei 18° C ε' zu 9 und $\varkappa$ zu 0,365 bestimmt hat. Die Ergebnisse der genannten Forscher sind in der Fig. 6 zusammengestellt, und zwar habe ich die Frequenzabhängigkeit für 25, 20, 0, — 20 und — 40° C aufgezeichnet. Zum Vergleich habe ich noch die älteren, mit gedämpften Schwingungen ausgeführten Messungen von Thwing (103), Falkenburg (23) und Drude (19) vermerkt. Es wurde sowohl ε' als auch n^2 in die Figur eingetragen. Die Werte der verschiedenen Autoren schließen sich gut aneinander an. Auch hier sieht man wieder, daß die DK. mit steigender Wellenlänge zunächst über den statischen Wert hinausgeht.

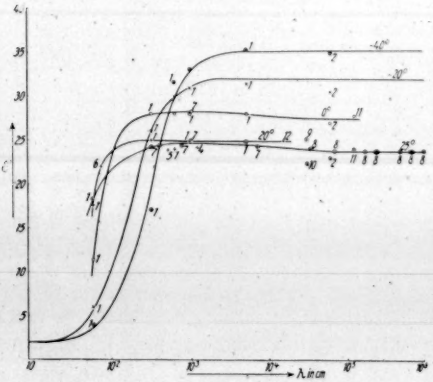


Fig. 6. Frequenzabhängigkeit der DK. von Äthylalkohol. Die Kurven für 25°, 20° und 0° sind durch Verbindung der experimentell gefundenen Punkte gewonnen worden, die für — 20 und — 40° sind nach Debye (Gleichung 12b) berechnet.

Die mit 1		Mizushima
Die mit 2		Smyth
Die mit 4	bezeich-	Thwing
Die mit 5	neten	Falkenburg
Die mit 6	Punkte	Drude
Die mit 7	sind	Wyman
Die mit 8	gemessen	Lunt
Die mit 9	worden	Williams und Krchma
Die mit 10	von	Matsurka
Die mit 11		Danforth
Die mit 12		Åkerlöf

⊙ 25°, + 20°, ○ 0°, × — 20°, ⊕ — 40° C.

Tabelle VII.
Absorptionsmessungen an Äthylalkohol.

Wellenlänge in cm	59	308	950	2800	4800	5000	7600	$3.35 \cdot 10^4$ — $2.58 \cdot 10^6$
Autor	Mi.[1])	Mi.	Mi.	Ma.[2])	Ma.	Mi.	Ma.	Lunt
Temperatur in ° C	$\varkappa$	$\Lambda \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$						
40	0,13	5	1	—	—	—	—	—
25	—	—	—	—	—	—	—	0,24
20	0,21	13	1	0,165	0,058	1	0,0205	—
0	0,31	32	2	—	—	1	—	—
— 20	0,40	72	6	—	—	1	—	—
— 40	0,41	80	15	—	—	1	—	—
— 60	0,34	47	36	—	—	1,2	—	—

1) Mi. = Mizushima. 2) Ma. = Malsch.

Die Absorption ist für 76, 48 und 28 m von Malsch (60, 62) bei 20° durch Bestimmung der Hochfrequenzleitfähigkeit gemessen worden. Ferner hat Mizushima (l. c.) für die oben angegebenen Wellenlängen die Temperaturabhängigkeit der Absorption bestimmt. Lunt (l. c.) hat für 25° in dem oben angegebenen Wellenlängenbereich die Absorption gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VIII.
γ für Äthylalkohol.

$n_D^2 = \varepsilon_\infty$	1,85	1,91	1,94
ε_0	25,8	32	35,3
Temperatur	20°	— 20°	— 40° C
λ in cm	γ_A	γ_D	γ_D
59	—	149	230
308	31,2	154	329
610	—	163	219
950	23,1	176	259
5000	—	650	—
$6 \cdot 10^4$	—	1325	6178
2800	33	—	—
4800	33	—	—
7600	30	—	—
Im Mittel:	31,8	160	259

γ wurde für — 20° und — 40° aus ε' und für + 20° aus den Hochfrequenzleitfähigkeiten bestimmt (Tabelle VIII). Die Konstanz ist besser als bei den vorher besprochenen Alkoholen. Die aus γ berechneten ε'-Kurven für — 20 und — 40° schließen sich den experimentellen Werten gut an (siehe Fig. 6).

Tabelle IX.
Molekülradius von Äthylalkohol.

Temperatur in ° C	Molekülradius a in Å	η
+ 20	1,8	0,0119
— 20	2,0	0,0288
— 40	2,0	0,0479

Im Mittel: 1,9 Å.

Mizushima 2,0; Malsch 1,8; aus der Viskosität des Dampfes 1,8; aus kritischer Temperatur und Druck 2,0. Å.

Aus diesen γ-Werten wurde der Molekülradius berechnet und in der Tabelle IX den von anderen Autoren und nach anderen Methoden erhaltenen Werten gegenübergestellt. Er ergibt sich in befriedigender Übereinstimmung mit diesen zu 1,9 Å.

4. *n*-Propylalkohol.

Beim *n*-Propylalkohol liegen Messungen der Temperaturabhängigkeit der DK. und der Hochfrequenzleitfähigkeit bei $\lambda = 50$; 9,5; 6,1 und 3,08 m sowie bei 57,8 cm von Mizushima (l. c.), für 150 m von Åkerlöf und für 76, 48 und 28 m von Malsch (l. c.) vor. Die Ergebnisse für die DK. sind in der Fig. 7, für die Absorption in der

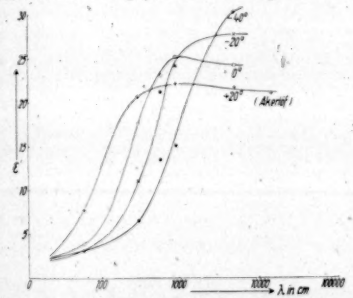


Fig. 7. Frequenzabhängigkeit der DK. von *n*-Propylalkohol nach Messungen von Mizushima. + 20, ○ 0, × − 20, ⊕ − 40° C.

Tabelle X und die aus den Dispersionsmessungen folgenden γ-Werte in der Tabelle XI zusammengestellt. In der Tabelle X sind den beobachteten die aus γ berechneten Werte von ε'' gegenübergestellt.

Tabelle X.

Absorptionsmessungen an *n*-Propylalkohol.

λ in cm	ε'' für + 20°		ε'' für − 20°		ε'' für − 40°	
	beob	berech	beob	berech	beob	berech
308	4	5	9	13	4	8
950	1	2	8	8,5	13	14
2800	0,627	0,68	—	—	—	—
4800	0,254	0,39	—	—	—	—
5000	—	—	—	—	4	5,5
7600	0,246	0,29	—	—	—	—

Die Konstanz von γ ist gut und auch die daraus berechneten Werte für ε'' stimmen mit den experimentellen sehr angenähert überein. Ebenso ist die Übereinstimmung der berechneten Molekülradien untereinander und mit dem aus den kritischen Daten folgenden Wert befriedigend, wie die Tabelle XII zeigt.

Tabelle XI.

γ_D für *n*-Propylalkohol.

$\varepsilon_\infty = n_D^2$	1,92	1,95	1,98	2,02
ε_0	22,2	24,8	27,5	30,5
λ in cm	γ_D für + 20°	γ_D für 0°	γ_D für − 20°	γ_D für − 40°
57,8	91,6	189	270	291
308	93,2	211	417	713
610	153	184	357	748
950	94,8	—	379	1028
5000	94,5	952	—	668
Im Mittel	93,5	195	356	704
Nach Malsch (γ_A)	90,4	—	—	—

Tabelle XII.

Temperatur in °C	a	η
20	2,3	0,0226
0	2,2	0,0388
− 20	2,1	0,0716
− 40	2,0	0,154
Im Mittel	2,3	
Mizushima	2,2	
Malsch	2,2	
Krit. Daten.....	2,2	

5. Isopropylalkohol.

Vom Isopropylalkohol wurde bei 6,1 m und 9,5 m Wellenlänge von Mizushima (l. c.) und bei 150 m von G. Åkerlöf die Temperaturabhängigkeit von ε' und Λ gemessen. M. Seeberger bestimmte bei 18° die in der folgenden Zusammenstellung enthaltenen Werte von ε' und $\varkappa$ (95a):

Wellenlänge in cm	ε'	$\varkappa$
12,6	—	0,34
14	3,31 (1,7)	0,38
19	—	0,71
24	—	0,97

Diese Messungen sind nicht im absoluten, sondern in einem etwa 2–4 Volumenprozent Wasser enthaltenden Alkohol vorgenommen worden. Der eingeklammerte Wert ist durch Extrapolation auf den Wassergehalt o gewonnen worden[1]).

6. *n*-Butylalkohol.

Die Temperaturabhängigkeit von ε' und Λ des *n*-Butylalkohols haben Mizushima (l. c.) bei 6,1 m und Smyth (98) bei 600 m gemessen, während Malsch (l. c.) die Hochfrequenzleitfähigkeit dieses Alkohols bei 76, 48 und 28 m bei 20° C bestimmt hat. Malsch findet $\gamma_A = 162$ und $a = 2{,}6$ Å.

1) Diese Daten verdanke ich einer persönlichen Mitteilung von Herrn Seeberger, für die ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

7. Isobutylalkohol.

Bei $\lambda = 1{,}214 \cdot 10^5$ cm liegen Messungen für die DK. des Isobutylalkohols von Danforth (14) für 0° und 20° vor, sowie für 15° in dem Bereich von 182–26 m von Theodortschick (102). Mizushima (l. c.) hat die Temperaturabhängigkeit der DK. und der Hochfrequenzleitfähigkeit für 57,8 cm und 50; 9,5; 6,1; 3,08 m und Åkerlöf (1b) für 150 m gemessen. Die Werte für die DK. wurden in der Fig. 8 für 6 verschiedene Temperaturen graphisch dargestellt.

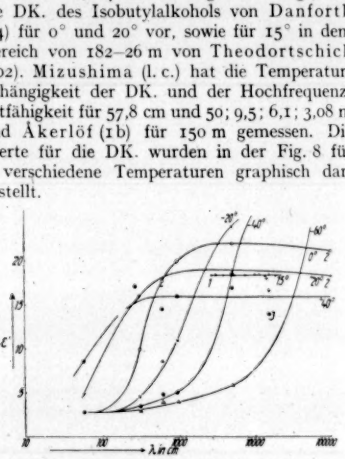


Fig. 8. Frequenzabhängigkeit der DK. (ε') von Isobutylalkohol.
1. Messungen von Theodortschick.
2. Messungen von Danforth.
3. Messungen von Åkerlöf.
Alle übrigen von Mizushima.
○ 40, + 20, ○ 0, × − 20, ⊕ − 40, △ − 60, · + 15° C.

Die Werte für die Absorption finden sich in der Tabelle XIII. In der Tabelle XIV sind die berechneten γ-Werte eingetragen. Aus diesen wurde ε'' berechnet und den gemessenen Werten in der Tabelle XIII gegenübergestellt.

Tabelle XIII.
ε'' von Isobutylalkohol.

λ in cm	ε'' für 0°		ε'' für − 20°	
	beob	berech	beob	berech
308	7,8	9,8	3,1	7,6
950	5,7	5,8	11,4	11,1
5000	—	—	3,9	3,5

Tabelle XIV.
γ von Isobutylalkohol.

$n_D^2 = \varepsilon_\infty$	1,95	1,99	2,02
ε_0	20,0	21,8	24,5
λ in cm	γ_D für + 20°	γ_D für 0°	γ_D für − 20°
308	165	374	875
610	250	307	776
950	230	300	1236
5000	1211	—	754
Im Mittel:	215	327	802

Die Berechnung von a ergibt:

Tabelle XV.
Molekülradius von Isobutylalkohol.

Temperatur in ° C	Molekülradius a	η
0	2,2	0,0804
− 20	2,1	0,182
Mizushima	2,3	—
Kritische Daten	2,2	—

8. Amylalkohol.

Beim Amylalkohol liegen Messungen der Temperaturabhängigkeit der DK. und der Absorption von Mizushima (l. c.) bei den Wellenlängen 57,8 cm und 3,08; 6,1; 9,5; 50 m vor. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle XVI mit den daraus berechneten γ_D-Werten für vier verschiedene Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle XVI.

Temperatur	40°			20°			0°			− 20°		
$n_D^2 = \varepsilon_\infty$	1,95			1,98			2,02			2,05		
ε_0	14,1			16			17,5			19,7		
λ in cm	ε'	$A \cdot 10^5$	γ_D	ε'	$A \cdot 10^5$	γ_D	ε'	$A \cdot 10^5$	γ_D	ε'	$A \cdot 10^5$	γ_D
57,8	5,7	—	87	2,8	—	232	2,7	—	270	2,6	—	322
308	13,5	9	70	13	26	161	7,5	30	416	4	10	874
610	12,7	—	220	15	—	169	12,2	—	440	7	—	977
950	13	1	300	16	2	—	17	9	174	10	10	1049
5000	—	—	—	15	1	1386	17,5	1	—	19	1	986
Im Mittel....		—			187			428			971	

Ferner hat Theodortschick (102) die Frequenzabhängigkeit der DK. bei 15° in dem Bereich von 182–26 m untersucht.

Aus den γ-Werten wurde wieder der Molekülradius des Amylalkohols berechnet und mit den dazu benutzten Zähigkeitskonstanten in der Tabelle XVII zusammengestellt.

Tabelle XVII.

Temperatur in ° C	Molekülradius a	η
20	2,5	0,0437
0	2,5	0,0876
− 20	2,3	0,207
Im Mittel:..	2,4	—
Mizushima	2,5	—

Bei 20° haben Girard und Abadie (31a) die Frequenzabhängigkeit von ε' und tg ϑ einer Reihe von Alkoholen zwischen 40 und 600 cm nach der 2. Drudeschen Methode untersucht. Leider geben sie nur eine graphische Darstellung ihrer Versuchsergebnisse, so daß sie nicht direkt in die entsprechenden Kurven eingetragen werden konnten. Jedoch wird ein Vergleich durch die Angabe des Molekülradius ermöglicht, den sie gewählt haben, um ihre experimentellen Werte durch eine Debyesche Kurve wiederzugeben. In der folgenden Tabelle habe ich diese Radien (a), die von den Autoren verwendeten Zähigkeitskonstanten η und schließlich noch die von ihnen aus der Masse der Moleküle, der Dichte und der Avogadroschen Zahl berechneten Radien a' eingetragen. Die Radien stimmen gut mit den oben berechneten überein.

Flüssigkeit	η	a in Å	a' in Å
Glyzerin	4	0,36	530
Glykol	0,20	0,60	93
Disymmetrisch. Dichlorhydrin	0,12	1,2	18,5
Symmetrische Dichlorhydrin.	0,085	1,3	16
i-Propylalkohol	0,025	2,1	1,9
n-Propylalkohol	0,025	2,2	1,5
i-Butylalkohol	0,037	2,5	1,4
n-Butylalkohol	0,029	2,5	1,3
i-Amylalkohol	0,046	2,6	1,4
n-Amylalkohol	0,040	2,7	1,3

c) Andere organische Flüssigkeiten.

Bei den im folgenden unter Nr. 1–8 angeführten Messungen ist keine anomale Dispersion gefunden worden, zum Teil weil sie in einem Wellenlängenbereich und bei Temperaturen ausgeführt worden sind, in dem man keine solche erwarten kann, zum Teil weil es sich um nichtpolare Stoffe handelt.

1. Azeton.

Mizushima (73) hat die Temperaturabhängigkeit der DK. und des Absorptionsvermögens mit 6,1 m Wellenlänge von 20 bis −67° untersucht. Er fand nichts Anomales. ε' stieg von 21 auf 30 mit sinkender Temperatur. Mit 1000 m hat Graffunder (36) die Temperaturabhängigkeit der DK. gemessen und findet einen Anstieg von 19,09 bei 54° auf 27,44 bei −32°. Die Hochfrequenzleitfähigkeit bestimmt er bei Zimmertemperatur zu $7{,}3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ cm^{-1}. Malsch (62) maß die Hochfrequenzleitfähigkeit bei 20° und 76,48 und 28 m zu 0,2; 0,3 und $0{,}4 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$ cm^{-1}. Daraus berechnete er a zu $1{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm und weiter die Hochfrequenzleitfähigkeit für 28 m zu $3{,}6 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$ cm^{-1}, einen Wert, der zehnmal größer ist als der beobachtete. In der Tabelle XVIII habe ich die anderen Messungen der DK. von Azeton für 25° C, soweit sie mir zugänglich waren, zusammengestellt.

Tabelle XVIII.
Frequenzabhängigkeit der DK. von Azeton.

in kHz	ε' für 25° C	$\Lambda \cdot 10^8 \Omega^{-1}$ cm^{-1}	Autoren
42,9	20,20 ± ,5	1,1	Lunt (59)
43,3	20,2	1,1	
127	20,2	1,1	
130	20,3	1,1	
445	20,2	1,1	
448	20,4	1,1	
872	20,6	1,1	
883	20,4	1,1	
1000	21,3	—	Williams und Krchma (113)
2000	19,51	—	Åkerlöf (1b)

2. Anilin.

Beim Anilin liegen Messungen von Lunt (59) in dem Frequenzbereich von 1,14–908 kHz vor. Die DK. steigt bei 25° von 6,73 auf 6,90, Λ sinkt von $7{,}5 \cdot 10^{-8}$ auf $5 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}$ cm^{-1}.

3. Methyläther.

Auch bei diesem Stoff hat Lunt (59) die Frequenzabhängigkeit zwischen 1,14 und 893 kHz bei 25° untersucht. Er findet im Mittel $\varepsilon' = 4{,}24 + 0{,}01$.

4. Äthyläther.

Mizushima hat die Temperaturabhängigkeit von Äthyläther bei 6,1 m Wellenlänge in dem Bereich von 5 bis −60° gemessen und findet eine Zunahme von ε' von 4,7–6,6. Die Messungen anderer Autoren sind in der Tabelle XIX verzeichnet.

Tabelle XIX.
Frequenzabhängigkeit der DK. von Äthyläther.

ν in kHz	ε' für 25° C	Λ in Ω^{-1} cm^{-1}	Autoren
1,14	4,20	—	Lunt (59)
11,4	4,20	—	Lunt (59)
42,4	4,20	—	Lunt (59)
60	4,23	—	Hyslop und Carman (48)
85,8 (für 26,9° C)	4,197	—	Pyle (86)
121	4,20	—	Lunt (59)
448	4,20	—	Lunt (59)
898	4,19	$5 \cdot 10^{-10}$	Lunt (59)
1000	4,265	—	Williams und Krchma (113)

5. Benzol.

Auch beim Benzol liegen nur Messungen bei sehr langen Wellen vor. Die neuere Literatur über die DK. dieses Stoffes ist in der Tabelle XX zusammengestellt.

Tabelle XX.

Frequenzabhängigkeit der DK. des Benzols.

ν in kHz	Temperatur in ° C	ε'	Λ in Ω^{-1} cm^{-1}	Autoren
1	25	2,2725 ± 0,0005	$6 \cdot 10^{-14}$	Hartshorn und Oliver (44)
1—100	20	2,284	—	Morgan und Lowry (79)
1,14—903	25	2,285	$5 \cdot 10^{-10}$	Lunt (59)
600	25	2,271	—	Grenacher (39)
800	20	2,282	—	Waibel (106)
1000	25	2,282	—	Williams und Krchma (113)
1000	25	2,283	—	Williams und Ogg (114)
1000	25	2,276	$5 \cdot 10^{-13}$	Graffunder (36)
1000	25	2,2389	—	Sayce und Briscoe (93)
1000	25	2,2482	—	Harries (43)
7700	25	2,239 + 0,005	—	Astin (5)
10^6	20	2,243	—	Meyer (67)
10^6	20	2,286	—	Grützmacher (40)

6. Chlorbenzol.

Für Chlorbenzol hat Malsch (60, 62) bei 20° die Hochfrequenzleitfähigkeit gemessen für 76, 48 und 28 m und Λ gleich 0, 01 bzw. $0{,}2 \cdot 10^{-7}\,\Omega^{-1}$ cm^{-1} gefunden.

7. Chloroform.

Lunt (59) findet in dem Bereich von 11,7 bis 9,14 kHz die DK. konstant gleich 4,68 für 25°. Die DK. des Chloroforms ist ferner gemessen worden von:

Tabelle XXI.

ν in kHz	ε' für 25°	Autoren
1—100	4,84 (20°)	Morgan und Lowry (79)
500	4,699	Smyth und Morgan (98)
etwa 500	4,981	Grützmacher (40)
1000	4,77	Williams und Krchma (113)

Auch bei den folgenden organischen Halogenverbindungen konnten Morgan und Lowry (79) zwischen 1 und 100 kHz keine Frequenzabhängigkeit der DK. feststellen: CH_3Cl, CH_3Br, CH_3J, CH_2Cl_2, CCl_4, C_2H_5Br und p-$C_6H_4Cl_2$. Bemerkenswert ist der Frequenzverlauf des Verlustwinkels von CH_2Cl_2 und CH_3Cl. Er fällt zunächst steil ab, das Minimum liegt bei etwa 15 kHz und nimmt allmählich gegen 100 kHz wieder zu. Je höher die Temperatur, um so größer ist tg ϑ bei den niedrigen Frequenzen und um so niedriger bei den höheren Frequenzen. Es überlagern sich also hier zwei Ursachen für die Absorption, die eine, bei den Kraftfrequenzen wirksame, beruht auf Leitfähigkeit infolge vorhandener Ionen, die andere auf Rotation von Dipolen. Die erstere wird bei den höheren Temperaturen wegen der größeren Beweglichkeit der Ionen überwiegen, die zweite mehr bei den tieferen, da dann die Störungen der Orientierung der Dipole durch die Wärmebewegung geringer sind.

8. Nitrobenzol.

Bei diesem Körper wurde ein geringes Ansteigen der DK. mit wachsender Frequenz beobachtet. Lunt (59) fand bei 25° ε' ansteigend von 34,1 bei 1,14 kHz auf 35,42 bei 962 kHz und in demselben Bereich Λ fallend von 1,5 auf $1{,}4 \cdot 10^{-7}\,\Omega^{-1} \cdot$ cm^{-1}. Smyth und Hitchcock (97a) bestimmten für 20° und 0,5 kHz ε' zu 33,4 und Λ zu $10{,}8 \cdot 10^{-9}\,\Omega$ cm^{-1} 60 kHz ε' zu 33,3 und Λ zu $10{,}8 \cdot 10^{-9}\,\Omega$ cm^{-1}, während Braune und Giertz (8a) bei 19,5° und 303 kHz für ε' 36,35 erhielten. Bei höheren Frequenzen, und zwar von 28—3 m hat H. Beck (6c) den Verlustwinkel gemessen und ein Maximum von tg ϑ von 0,05 bei 4600 kHz gefunden.

9. Abietinsäureäthylester.

Bei diesem Stoff hat Morgan (80) in dem Bereich von 10 Hz bis 100 kHz zwischen 30 und — 70° C anomale Dispersion gefunden. Da der Verfasser nur eine graphische Darstellung seiner Messungen gibt, konnte eine Prüfung der Debyeschen Theorie durch Berechnung von γ bzw. a nicht durchgeführt werden.

Unter 10—13 werden Messungen an Körpern besprochen, die im chemischen Sinne Gemische verschiedener, zum Teil der Struktur nach noch unbekannter hochmolekularer organischer Säuren darstellen und durch ihre große Zähigkeit ausgezeichnet sind. Trotzdem es eigentlich keinen rechten Sinn hat, bei diesen Stoffen von einem Molekülradius zu sprechen, sind doch zum Teil aus diesen Messungen nach der Debyeschen Theorie solche ausgerechnet worden, die alle — ähnlich wie beim Glyzerin — einen zu kleinen Radius ergeben.

10. Kolophonium und Kolophoniumöle.

Morgan (l. c.) hat ferner noch verschiedene Kolophoniumöle untersucht und auch hier anomale Dispersion gefunden. Er erstreckte seine

Messungen über den Frequenzbereich von 10 bis 10^8 Hz und über Temperaturen von — 25 bis — 50° C.

Kitchin und Müller (54) haben DK. und Kraftfaktor von Kolophonium in Abhängigkeit von der Temperatur bei 60, 10^6 und 10^7 Hz untersucht und auch anomale Dispersion gefunden. Sie berechnen daraus für 10^7 Hz, 123° und $\eta = 0{,}63$ einen Molekülradius $a = 4{,}8$ Å. Dieser Wert muß noch mit $\sqrt[3]{2\pi}$ multipliziert werden, da sich die Verfasser in ihrer Formel für die Relaxationszeit um 2π geirrt haben. a wird dann gleich 8,8 Å, einem zu kleinen Wert, da man es hier mit Verbindungen mit Kohlenstoffketten von etwa 20 Atomen zu tun hat.

11. Kabelöl und Isolieröle.

H. H. Race (87, 88) hat zwischen 0° und 150° C und $300 - 2 \cdot 10^6$ Hz die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Hochfrequenzleitfähigkeit Λ sowie die Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit σ eines Kabelöls gemessen. Dieses Öl bietet auch ein Beispiel für die Überlagerung von zwei Ursachen für den dielektrischen Verlust. Erstens beruht dieser auf dem Transport geladener Teilchen und zweitens auf der Orientierung polarer Molekeln. Dies ist aus der Fig. 9 zu ersehen, in der sowohl die Temperaturabhängigkeit von σ als auch die von Λ für verschiedene Frequenzen eingetragen ist. Bei hohen Temperaturen und niederen Frequenzen überwiegt der Einfluß der zuerst genannten Ursache. So ist z. B. bei 150° $\sigma = 3 \cdot 10^{-8}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ und Λ für alle Frequenzen unterhalb von 125 kHz von der Frequenz unabhängig und ebenfalls $= 3 \cdot 10^{-8}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Für niedere Temperaturen und hohe Frequenzen dagegen überwiegt der Einfluß der Dipolorientierung. So ist z. B. für 300 Hz

bei 60°: $\sigma = 10^{-10}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$
und $\Lambda = 10^{-1}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$,

dagegen

bei 0°: $\sigma = 2 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{cm}^{-1}$
und $\Lambda = 10^{-9}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$,

oder für 125000 Hz:

bei 150° ist $\sigma = 3 \cdot 10^{-8}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$
und $\Lambda = 3 \cdot 10^{-8}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$,

bei 0° dagegen ist $\sigma = 2 \cdot 10^{-11}$
und $\Lambda = 8 \cdot 10^{-7}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Race trennt nun den auf Orientierung beruhenden Anteil des dielektrischen Verlustes von dem gesamten Verlust ab, indem er σ von Λ substrahiert. Die so erhaltenen Werte vergleicht er mit denjenigen, die sich aus der Debyeschen Theorie ergeben, und berechnet ferner daraus einen Molekülradius (siehe Tabelle XXII). Der letztere ergibt sich als temperaturunabhängig, obwohl sich die Zähigkeitskonstante um das 100fache ändert. Die Frequenzabhängigkeit von $(\Lambda - \sigma)$ wird allerdings durch die Debyesche Theorie nur qualitativ richtig wiedergegeben.

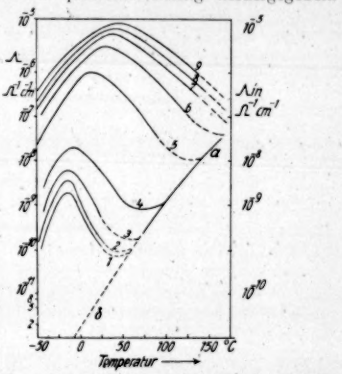


Fig. 9. Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Hochfrequenzleitfähigkeit sowie Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit eines Kabelöles nach H. H. Race.
1 = 300 Hz, 2 = 500 Hz, 3 = 1000 Hz, 4 = 3000 Hz, 5 = 125000 Hz, 6 = 525000 Hz, 7 = 1025000 Hz, 8 = 1500000 Hz, 9 = 2000000 Hz.

Trotzdem dürfte wohl aber in diesem Fall die Dipolorientierung eine befriedigende Erklärung für die auftretenden Verluste bilden, wenn man die chemische Undefiniertheit des untersuchten Materials bedenkt. Race weist darauf hin, daß Debye nur eine Gattung von Dipolen annimmt, daß aber in diesem Fall höchstwahrscheinlich mit mehreren Arten von polaren Molekeln zu rechnen sei.

Tabelle XXII.
Temperaturabhängigkeit des Molekülradius eines Kabelöls nach Race.

° C.	ν in kHz	ε_0	n^2	a in Å	η
0	16	2,34	2,31	5,04	230
25	316	2,30	2,27	4,58	17
50	2000	2,26	2,23	4,59	2,9

Zu ähnlichen Ergebnissen kam auch H. Beck (6c) gelegentlich seiner Untersuchungen über die dielektrischen Verluste von Isolierölen bei hohen Frequenzen (3—28 m) nach der kalorimetrischen Methode. Er stellte fest, daß durch Zusätze, die die Inhomogenität des Materials erhöhen, tg δ bei 50 Perioden vergrößert wird, nicht aber bei Frequenzen entsprechend einer Wellenlänge von 8,5 m. Das Umgekehrte trat dagegen ein, wenn man den Ölen dipolhaltige Flüssigkeiten zusetzte. D. h. bei niedrigen Frequenzen sind die

Verluste durch die Wagnersche Theorie – durch Inhomogenitäten des Materials – (und durch Leitfähigkeit) zu erklären, bei den hohen dagegen durch Dipolorientierung. Auch nach Ornstein im elektrischen Feld stabilisierte Öle gaben bei hohen Frequenzen keine Veränderung der Verluste, wohl aber wurden durch diese Reinigung die Verluste bei Kraftfrequenzen herabgesetzt.

12. Rizinusöl.

Kitchin und Müller (54) haben die Temperaturabhängigkeit der DK. des Rizinusöls bei $0{,}4 \cdot 10^6$ und $10{,}9 \cdot 10^6$ Hz gemessen. Sie berechnen daraus (für 1° C $\eta = 7$ gesetzt) den Molekülradius des Rizinusöls zu 1,8 Å. Dieser Wert muß noch mit $\sqrt[3]{2\pi}$ multipliziert werden (s. oben), und so ergibt sich $a = 3{,}3$ Å, ein zu kleiner Wert in Hinsicht auf die Bruttoformel dieses Stoffes: $C_{18}H_{34}O_3$. Einen erheblich höheren Wert fanden L. P. Latini und J. Ranzi (57a) durch Messung der Dispersion von Rizinusöl in benzolischer Lösung verschiedener Konzentration, nämlich 29,6 Å.

Auch G. Todesco (104 und 104a) hat Messungen an Rizinusöl angestellt. Er hat zwischen $3{,}3 \cdot 10^6$ und $7{,}5 \cdot 10^6$ Hz den Verlauf der Absorption gemessen und ein starkes Ansteigen derselben mit wachsender Frequenz gefunden[1]).

13. Harz.

E. Kirch und W. Riebel (53) haben die Temperaturabhängigkeit der DK. und des Verlustwinkels von Harz bei verschiedenen Frequenzen untersucht. Sie finden, daß die DK. bei etwa 50° und 50 Perioden stark abnimmt und daß bei derselben Temperatur auch der Verlustwinkel ein Maximum zeigt. Außerdem finden sie aber noch ein starkes Ansteigen des Verlustwinkels bei höheren Temperaturen, das auf reine Leitfähigkeit zurückführbar ist. Hier liegt also auch ein Beispiel für die bereits beim Kabelöl erwähnten beiden Ursachen für dielektrische Verluste vor.

Ferner haben die Verfasser noch die Abhängigkeit der Lage des Maximums des Verlustwinkels und der Lage des Abfalls der DK. mit sinkender Temperatur von der Zähigkeit untersucht, indem sie dem Harz Transformatorenöl zusetzten und so die Zähigkeit erniedrigten. Mit sinkender Zähigkeit fanden sie, wie zu erwarten, ein Wandern des Maximums nach tieferen Temperaturen[2]).

1) Die Arbeit von J. L. Snoek (98a) über die dielektrischen Verluste in Rizinusöl stand mir leider nicht zur Verfügung.

2) Die kürzlich erschienene Arbeit von J. B. Whitehead (110a) über die dielektrischen Verluste in Harz stand mir leider im Original nicht zur Verfügung.

d) Schwefel.

Die DK. und der Kraftfaktor von flüssigem Schwefel wurde von H. J. Curtis (13b und c) mit einer Brückenmethode bei vier verschiedenen Frequenzen und in einem Temperaturbereich von 118–350° C gemessen. Die DK. ergab sich als frequenzunabhängig und bei 118° zu 3,520 ± 0,010.

II. Lösungen.

Im vorangehenden haben wir Messungen an einheitlichen Flüssigkeiten besprochen. Diese ließen sich durch die Theorie befriedigend wiedergeben, und es ließen sich auch aus den Meßdaten nach Debye Molekülradien berechnen, die in der Mehrzahl der Fälle, außer beim Glyzerin, Kabelöl, Rizinusöl und Kolophoniumöl, gut mit den nach anderen Methoden bestimmten Werten übereinstimmten. (In den angeführten Fällen, in denen die Übereinstimmung keine befriedigende war, liegen keine chemisch reinen Stoffe vor, das Glyzerin z. B. enthielt sicher noch Wasser.) Dieser Befund ist unerwartet, denn die Debyesche Theorie sollte streng nur gelten für Gase und verdünnte Lösungen polarer Stoffe in nichtpolaren Lösungsmitteln (siehe S. 477). Man muß daraus also den Schluß ziehen, daß der Einfluß der Assoziation auf den Gang der Dispersion und Absorption bei den untersuchten Stoffen von geringem Einfluß ist.

In diesem Abschnitt sollen nun Messungen besprochen werden, die an Lösungen polarer Stoffe in nichtpolaren Lösungsmitteln ausgeführt worden sind.

Zunächst ist hier eine Arbeit von J. H. L. Johnston und J. W. Williams (49) zu nennen, die Lösungen von Nitrobenzol und Paradichlorbenzol in einem schweren Mineralöl untersucht haben. Nur das polare Nitrobenzol zeigte eine Änderung der DK. mit der Frequenz, nicht aber das unpolare Paradichlorbenzol. Wir haben es also in der Tat mit einer Dispersion in diesem System zu tun, die auf Dipolorientierung zurückzuführen ist. Die Verfasser bestimmten bei 25° die DK. von drei verschiedenen Konzentrationen mit den Wellenlängen $3 \cdot 10^7$, 300, 154, 98, 77, 49 und 34 m, suchten auf den so erhaltenen Kurven für jede Konzentration die charakteristische Frequenz auf, bei der die DK. von dem statischen auf den optischen Wert fällt, und extrapolierten auf unendliche Verdünnung. Es ergab sich daraus ein Radius von 4,8 Å für Nitrobenzol, während Röntgenstrahlenuntersuchungen einen Wert zwischen 6 und 8 Å liefern. Dieser zu kleine Wert ist wohl darauf zurückzuführen, daß man in das Stokessche Gesetz nicht die aus der Viskosität bestimmte

makroskopische Zähigkeitskonstante einsetzen darf, sondern einen kleineren Wert, denn man muß bedenken, daß die sich reibenden Teilchen, die Nitrobenzolmoleküle, viel kleiner sind als die Moleküle des Lösungsmittels [siehe auch Williams (115)].

Goldammer und Sack (32) untersuchten nicht die Frequenzabhängigkeit, sondern die Temperaturabhängigkeit der DK. solcher Lösungen. Die Gefahr bei dieser Methode ist die, daß anomale Dispersion durch die Änderung des Assoziationsfaktors mit der Temperatur vorgetäuscht werden kann. Sie untersuchten Lösungen von Isobutylalkohol in Paraffinöl und Benzol mit den Wellenlängen 139, 77,5 und 52,8 cm und fanden in dem ersten, nicht aber in dem zweiten Lösungsmittel anomale Dispersion, denn die Zähigkeit des letzteren ist 100mal kleiner als die des Paraffinöls, so daß das Gebiet anomaler Dispersion im Benzol bei tieferen Temperaturen bzw. kürzeren Wellen liegt.

In einer späteren Arbeit untersuchte Goldammer (33) die Temperaturabhängigkeit der DK. des *n*-Butylalkohols, gelöst in Paraffinöl, mit 72 cm Wellenlänge und fand anormale Dispersion. Er setzte dann die Zähigkeit des Lösungsmittels durch Zusatz von Benzol auf ein Zehntel des ursprünglichen Wertes herab und fand auch unter diesen Bedingungen anomale Dispersion. Derselbe Versuch mit Isoamylalkohol ergab, daß dieser Alkohol in dem Paraffin-Benzolgemisch keine anomale Dispersion mehr zeigte. In reinem Benzol zeigten beide Substanzen kein anomales Verhalten mehr. Bemerkenswerterweise wurde aber in Tetrachlorkohlenstoff trotz dessen geringer Zähigkeit anomale Dispersion gefunden, die aber nicht durch eine Änderung der Zähigkeit mit der Temperatur, sondern durch die Änderung des Assoziationsfaktors mit derselben vorgetäuscht sein muß. Man sieht also, daß beweisend für die anomale Dispersion nur die Frequenzabhängigkeit der DK. sein kann und diese zeigt, daß bei Lösungen dieser Alkohole in Paraffinöl tatsächlich solche vorliegt, wie die Fig. 10 zeigt.

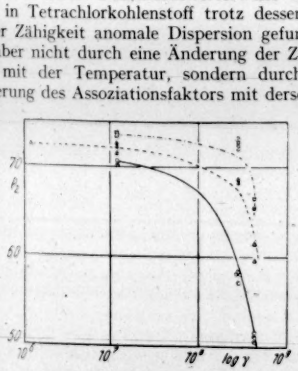


Fig. 10. Frequenzabhängigkeit der DK. von *n*-Butylalkohol in Paraffinöl, 10 Proz. Lösung.

○ —— bei 15° C
△ ----- bei 25
□ ····· bei 35

Ein Vergleich mit der Theorie führt nur dann zu einer guten Übereinstimmung, wie die Tabelle XXIII zeigt, wenn man nicht mit der makroskopischen Zähigkeitskonstante (ε_{ber} I), sondern mit einer 15mal kleineren (ε_{ber} II) rechnet. Es liegt hier also dieselbe Erscheinung vor, die bereits Johnston und Williams (l. c.) beobachtet haben.

Tabelle XXIII.

Temperatur °C	$\varepsilon_{\text{beob}}$ 72 cm	ε_{ber} I	ε_{ber} II
15,5	4,9	3,6	4,9
24,5	6,8	4,2	6,9
34,5	8,5	7,1	8,6

Bei — 10° maßen Weigle und Luthi (107a) in 15 bzw. 30 Proz. Lösungen von Amylalkohol in einem sehr zähen, dipolfreien Mineralöl (Shell BL 3) den Verlauf der DK. von 2,08–334 m und fanden in beiden Fällen anomale Dispersion, die sich wiederum nur qualitativ durch die Debyesche Theorie erklären ließ. Auch hier finden die Autoren auf Grund der Theorie eine mehrere 10mal kleinere Zähigkeitskonstante als die mit dem Viskosimeter gemessene. Hier ist noch die Arbeit von R. Luthi (59a) zu erwähnen, der die anomale Dispersion der DK. von Nitrobenzol, Butylalkohol und Amylalkohol in Mineralöl untersucht hat [vgl. auch J. Weigle (107c) und H. Müller (80c)].

W. Heim (45) untersuchte verschiedene Lösungen von Chlorbenzol in Paraffinöl. Leider aber wurde das Paraffinöl durch die Zugabe des Chlorbenzols so dünnflüssig, daß er keine anomale Dispersion in dem untersuchten Wellenlängenbereich von etwa 1 m erhielt.

Hier sind ferner noch die Messungen der Temperaturabhängigkeit des Kraftfaktors von 100, 80 und 60 Proz. Kolophoniumöl in Transformatorenöl zu erwähnen, die Kitchin und Müller (54) mit 10^6 Hz ausführten. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich mit abnehmender Zähigkeit nach tieferen Temperaturen, und zwar von 50° über 30–0° C.

Von May und Schaefer (65) liegt eine Arbeit über die Frequenzabhängigkeit der DK. zwischen 1,10–4,00 m von einigen biologischen Substanzen, wie Gelatinen, hochdialysiertes Pferdeserum, Traubenzucker- und Harnstofflösungen vor. Er fand keine Abhängigkeit von der Wellenlänge. Es ist möglich, daß er diese

wegen der hohen DK. des Wassers übersehen hat. Nur bei den Harnstofflösungen behauptet der Verfasser mit Sicherheit, daß keine Frequenzabhängigkeit vorläge [siehe auch H. Schaefer (93a).] Ferner hat Ch. Albrecht noch Messungen der DK. biologischer Substrate veröffentlicht (1a).

III. Feste Körper.

Nach Debye ist es möglich, daß die Rotation polarer Gruppen von im Raumgitter festen Molekülen oder die ganzer Moleküle zur DK. fester Kristalle beiträgt. Die Moleküle bewegen sich so wie in einer äußerst zähen Flüssigkeit. Debye deutet auf diese Weise die Messungen von Errera (20) und Granier (37) an Eis [siehe Polare Molekeln S. 124; siehe auch die Arbeit von H. Wintsch (111) über die DK., den Widerstand und den Phasenwinkel des Eises, und die von G. Oplatka (81a) über Raumladungen im Eis]. Errera fand ferner noch bei einigen organischen Substanzen im festen Zustande anomale Dispersion. Diese Befunde sind von Smyth und Hitchcock (97a) nachgeprüft und erweitert worden. Ihre Ergebnisse bei Eis sind denen der erstgenannten Forscher in der Tabelle XXIV gegenübergestellt.

Tabelle XXIV.
Frequenzabhängigkeit der DK. des Eises.

in Hz	ε' für $-5°$ nach Errera	ε' für $-5°$ nach Smyth u. Hitchcock	ε' für $-10°$ nach Smyth u. Hitchcock	ε' für $-12°$ nach Granier	$\lambda \cdot 10^8$ für $-10°$ nach Smyth u. Hitchcock	ϑ für $-12°$ nach Granier
6700000	—	—	—	2,05	—	0°40′
273000	3,86	—	—	—	—	—
260000	—	—	—	2,05	—	18°
60000	—	3,71	3,33	—	15,6	—
51000	—	—	—	2,35	—	54°
37500	4,4	—	—	—	—	—
20000	—	8,34	5,46	—	12,7	—
17000	—	—	—	3,8	—	68°
16000	5,6	—	—	—	—	—
10000	11,6	—	—	—	—	—
7800	16,6	—	—	—	—	—
5600	25,4	—	—	—	—	—
5400	—	—	—	12	—	68°
5000	—	40,2	24,4	—	9,0	—
3090	39,8	—	—	—	—	—
1550	—	—	—	56	—	50°
1500	65,8	—	—	—	—	—
1020	72,6	—	—	—	—	—
1000	—	72,5	69,4	—	1,25	—
640	74	—	—	—	—	—
500	—	73,8	73,6	—	0,40	—
440	76	—	—	—	—	—
320	—	—	—	86	—	32°
300	—	73,6	74,8	—	0,10	—
50	—	—	—	100	—	28°
4,3	—	—	—	153	—	28°

Das Anwachsen der DK. bei den niedrigen Frequenzen bei Granier über den statischen Wert dieser Größe hinaus sowie der Verlustwinkel bei diesen Perioden läßt sich zwanglos durch eine durch in dem Wasser vorhandene Verunreinigungen hervorgerufene Leitfähigkeit deuten. Daß bereits sehr geringe Verunreinigungen auf die DK. erhöhend einwirken, konnten Smyth und Hitchcock zeigen, indem sie die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der DK. einer 0,0002 molaren, gefrorenen Lösung von *KCl* in Wasser untersuchten. Bei den hohen Frequenzen macht die Verunreinigung sich kaum bemerkbar, bei den niedrigen dagegen stark. Wir haben also hier ein übersichtliches Modell eines technischen Isolierstoffes vor uns, der sowohl Leitfähigkeits- als auch Orientierungsverluste zeigt (Fig. 11).

Auch beim festen Dimethylsulfat fanden die Autoren anomale Dispersion, die sie aber nicht auf Rotation des ganzen Moleküls, sondern auf Rotation der CH_3O-Gruppen zurückführen.

Keine anomale Dispersion fanden sie bei: Nitrobenzol, Äthylenchlorid, Anilin, Phenol, Benzol und Diäthylsulfat. Sie fanden bei diesen Stoffen keine so starke Frequenzabhängigkeit wie Errera, was auf eine größere Reinheit der von ihnen benutzten Substanzen zurückzuführen ist.

S. E. Kamerling und C. P. Smyth (51a) untersuchten Heptylbromid, Hydrochinondimethyläther und Anisol und stellten fest, daß die Moleküle oder ihre polaren Gruppen nicht mit dem äußeren Felde mitschwingen. Dagegen zeigten Phenol und Benzoylchlorid eine geringe Frequenzabhängigkeit, die auf eine Rotation der Dipole zurückgeführt werden könnte, die Verfasser schreiben sie aber geringen Verunreinigungen zu [siehe auch S. O. Morgan und Mitarbeiter (79a)].

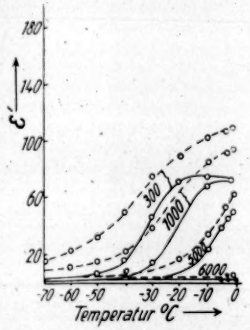


Fig. 11. Die DK. einer 0,0002 molaren *KCl*-Lösung (gestrichelte Linien) im Gegensatz zu der des reinen Wassers (ausgezogene Linien) nach Smyth und Hitchcock (97a). Parameter ist die Frequenz in Hertz.

Von fünf verschiedenen Gläsern hat O. Strutt (99a) die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der DK. zwischen 50 und 10^5 Hz gemessen. Die Ergebnisse scheinen sich so deuten zu lassen, daß bei hohen Temperaturen und niederen Frequenzen der dielektrische Verlust in der Hauptsache durch Leitung und bei niederen Temperaturen und hohen Frequenzen durch Dipolorientierung hervorgerufen wird.

Zwischen 200 und 1000 m führte Weber (107) seine Forschungen an Glas, Hartgummi, Vulkanfiber und Elektrophormasse durch. Er fand unregelmäßige Schwankungen der DK., die beim Hartgummi maximal 0,03 und bei der Vulkanfiber 0,08 Proz. betrugen. Bei Kühlewein (57) betragen diese 10 bzw. 25 Proz. Kühlewein hat zwischen 50 und 25600 m folgende Stoffe untersucht: Hartgummi, Trolit, Schiefer und Asbestschiefer, Marmor, Stabilit, rotes und schwarzes Fiber, Zellon und Zelluloid, Preßspan, Galalith, Pertinax, Quarzglas, Bernstein, Spiegelglas und Glimmer.

Anderson (3) hat bei 150 und 1500 kHz die DK. und den Verlustwinkel von Glas, Porzellan, Ebonit, Keramot, Paxolin und Bakelite gemessen, ohne aber eine Frequenzabhängigkeit zu finden. Eine wenn auch sehr geringe Abhängigkeit fand er aber bei Pappe, Gummi und einer anderen Sorte Ebonit. Er sucht seine Daten durch die Debyesche Theorie wiederzugeben, was aber nicht gelingt.

Böning (8) prüft seine Theorie der Ionenadsorption an inneren Grenzflächen für die Frequenzabhängigkeit der DK. technischer Isolierstoffe an Hartpapier.

Seine Messungen im Bereich von 10–500 Hz an Hartpapierrohren und Platten kann Kalkner (51b) durch die Wagnersche Theorie wiedergeben.

Den Phasenwinkel und die DK. von Steinsalz hat P. L. Bayley (6a) zwischen 1 und 1000 kHz gemessen. Er findet einen starken Einfluß von Verunreinigungen auf diese beiden Größen und kommt zu einem Wert von ε von 6,3 und einen Kraftfaktor von $1 \cdot 10^{-5}$. Es seien dem die sich nach Czerny und Schottky (S. 481) ergebenden Werte $\varepsilon = 5{,}9$ und $\operatorname{tg}\delta = 6 \cdot 10^{-7}$ (für 10^8 Hz) gegenübergestellt.

Interessant sind auch noch die Messungen von C. P. Smyth und C. S. Hitchcock (97b) über die Frequenz- (300–60000 Hz) und Temperaturabhängigkeit (Schmelzpunkt bis – 189° C) der DK. der kristallinen Halogenwasserstoffe.

IV. Gase.

Von den Gasen sind in letzter Zeit Luft und Kohlendioxyd untersucht worden. Talbott (100) fand die DK. der Luft zwischen 28 und 1100 kHz von der Frequenz unabhängig und im Mittel zu 1,000547. C. W. Gill (30) hat die DK. von CO_2-freier Luft bei 760 mm und 0° bestimmt. Seine Werte sind:

λ in m	ε
4000	1,000653
1760	1,000654
1300	1,000654
920	1,000658

Forró (24) hat sowohl Kohlendioxyd als auch Luft von 760 mm und 0° untersucht. Die Ergebnisse sind:

Luft		Kohlendioxyd	
λ in m	ε	λ in m	ε
542	1,000586	524	1,000963
392	1,000587	383,5	1,000964
291	1,000587	292,5	1,000968
125	1,000591	126,8	1,000975
84	1,000594	84	1,000978
70	1,000593	70	1,000980

Besonderes Interesse beanspruchen die Untersuchungen von Klumb (55) an Wasserstoff.

Er fand nämlich, daß dieses Gas, wenn man es in einer Entladungsröhre anregt und mit elektrischen Wellen bestrahlt, außer der kontinuierlichen Absorption, die auch Stickstoff und Sauerstoff zeigten und die auf die Schwingungen der Elektronen zurückzuführen ist, selektive Absorptionsmaxima bei 3,9 und 28 cm besitzt, die unabhängig von der Stromstärke in der Entladungsröhre sind. Dies sind aber nun gerade die Stellen im elektromagnetischen Spektrum, an welchen nach den Auswahlregeln (siehe Tabelle I) auch „Eigenfrequenzen" des Wasserstoffs liegen. Eine endgültige Entscheidung über die Richtigkeit dieser Deutung steht noch aus.

Zu demselben Ergebnis gelangt auch O. Betz (7a), der bei 2,8; 9,16 und 28,2 cm ausgesprochene Absorptionsmaxima findet.

D. Zusammenfassung.

Wenn wir das gesamte experimentelle Material überblicken, so ist zunächst festzustellen, daß keinerlei Anzeichen von molekularen Eigenschwingungen in dem elektrischen Teil des Spektrums gefunden worden sind, sondern im Gegenteil, daß die von Weichmann, Rukop, Iwanow und Colley in dem Gebiet zwischen 70 und 20 cm beim Wasser gefundenen Dispersionsstreifen von Frankenberger und Girard nicht bestätigt werden konnten.

Beim Äthylalkohol glaubt Romanoff den Abfall der DK. durch die Existenz einer Eigenschwingung bei 23,2 cm erklären zu müssen und nimmt ferner zwischen 8 und 4 cm wie zwischen 1 und 2 cm je einen Dispersionsstreifen an (89a). Wir können uns dieser Deutung nicht anschließen, da sich die neueren Messungen zwangloser durch die Debyesche Theorie der Dipolorientierung erklären lassen. Hinweisen möchte ich auf die großen Temperaturschwankungen bei den älteren Messungen, die vielleicht in manchen Fällen bereits eine Erklärung für die Schwankungen der DK. bieten. So wechselt z. B. die Temperatur bei den Messungen von Potapenko (84) an Äthylalkohol zwischen 16,1 und 19,9° C (S. 58, Tabelle XIV der zitierten Arbeit).

Das gleiche gilt auch für den Propylalkohol, für den Potapenko (l. c.) eine Eigenperiode entsprechend einer Wellenlänge von 23,5 cm annimmt, während er beim Äthylalkohol die Existenz zweier, $\lambda = 2{,}5$ und $\lambda = 30$ cm entsprechenden Eigenschwingungen ableitet.

Die Angaben von R. Colley (12a) über 2 Dispersionsstreifen im Benzol bei 26,6 und 25,6 cm, sowie über 4 Streifen beim Toluol zwischen 35 und 33 cm und zwei zwischen 27 und 25 cm, und schließlich für Azeton über 2 Streifen zwischen 27 und 25 cm sind noch nicht nachgeprüft worden.

Dagegen hat sich die Debyesche Theorie für die Erklärung des Abfalls der DK. von dem Gleichstrom- auf den optischen Wert bei chemisch reinen Flüssigkeiten, immer eingedenk der bei ihrer Ableitung gemachten Voraussetzungen, wobei ich besonders auf die Annahme einer kugelförmigen Gestalt der Moleküle und die Übernahme der mikroskopisch bestimmten Zähigkeitskonstanten auf molekulare Vorgänge hinweise, gut bewährt, wie aus den erhaltenen Werten für die Molekülradien hervorgeht.

Wir können daraus den Schluß ziehen, daß die Assoziationsfaktoren bei den untersuchten Flüssigkeiten so gering sind, daß sie keinen wesentlichen Einfluß auf die Frequenzabhängigkeit der DK. ausüben. Das experimentelle Material reicht für quantitative Betrachtungen im Sinne der Malschschen Formeln (14) und (15) nicht aus. Es seien aber hier die von diesem Autor nach diesen Gleichungen aus seinen eigenen und den Beobachtungen Mizushimas berechneten Werte für γ ($s = 0$), γ' und s angeführt.

Tabelle XXV.

Flüssigkeit	s	γ'	γ	$\frac{\gamma'}{\gamma}$
Butylalkohol	0	—	—	1
Propylalkohol	−0,3	4,9	6,1	0,80
Äthylalkohol	−0,4	5,1	7,2	0,71
Wasser	−0,83	5,3	21,9	0,24

Aus dem Studium der verdünnten Lösungen können wir schließen, daß die für die Rotation der Moleküle maßgebliche Zähigkeitskonstante mindestens um eine Zehnerpotenz kleiner ist als die makroskopisch bestimmte. Beim Glyzerin und bei den unter C I c, 10–13 besprochenen Stoffen gab jedoch die Debyesche Theorie keine befriedigende Erklärung für die gefundene Frequenzabhängigkeit der DK. und die auftretenden dielektrischen Verluste. Dieses waren nun Stoffe, die alle nicht chemisch rein waren und ferner besonders große Moleküle besitzen, so daß die Annahme der kugelförmigen Gestalt derselben auch nicht mehr angenähert den wirklichen Verhältnissen entspricht.

Race (87, 88) zeigt an einem Kabelöl, daß wir bei diesen Stoffen zwei Absorptionsmaxima im elektrischen Teil des Spektrums zu erwarten haben, wenn wir von niedrigen Frequenzen nach höheren übergehen. Das eine rührt von der Leitfähigkeit her und tritt bei den Kraftfrequenzen auf, das andere beruht auf Dipolorientierung und ist bei den kurzen Radiowellen zu finden. Diese Einteilung besitzt allgemeinere Gültigkeit (siehe auch C I c, 7 und 13 sowie C III). Hamburger berechnet (41, 42) z. B. für Glyzerin das

eine Mal den Verlustwinkel aus dem mit Wechselstrom gemessenen spezifischen Widerstand ϱ (siehe Gleichung (20) $\operatorname{tg}\delta = \frac{18 \cdot 10^{11}}{\nu \cdot \varepsilon' \varrho}$) und das andere Mal aus den von Mizushima beobachteten Werten für ε' und ε'' (siehe Gleichung (20) $\operatorname{tg}\delta' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$). Seine Werte sind in der Tabelle XXVI für 10° C zusammengestellt.

Tabelle XXVI.

Temperaturen °C.	Frequenz kHz	tg δ	tg δ'	Dipolanteile in Proz.
10	60	0,0297	0,000001	0,00337
	100	0,0492	0,00000169	0,00343
	1000	0,4432	0,0000169	0,00381
	10^4	0,9802	0,000169	0,0172
	10^5	0,9998	0,00169	0,169
	10^6	1,0000	0,01689	1,69
	10^7	1,0000	0,1659	16,59
	10^8	1,0000	0,7646	76,46

Man sieht, daß die dielektrischen Verluste bei den technischen Frequenzen bis hinauf zu 10 Hz zum größten Teil Leitfähigkeitsverluste sind und nur zu einem zu vernachlässigenden Teil auf Dipolorientierung beruhen. Hamburger meint daher, daß auch die von Kitchin und Müller (54 und 54a) bei 60 Hz im Kolophoniumöl gefundene Absorption nicht auf Dipolorientierung zurückzuführen sei [siehe auch Ornstein und Willemse über diese Frage (82)]. Diese Vermutung konnten A. Gemant und E. Bormann (29a) stützen und zeigen, daß den Harzdipolen keine ausschließliche Bedeutung bei den Verlusten zukommt. Sie führen aber die Verluste bei den niederen Frequenzen auf Inhomogenitäten in Form mikroskopischer Einlagerungen zurück, die sie durch Mikrophotographien nachweisen konnten (siehe die Wagnersche Theorie S. 480). Das Debye-Gebiet solcher Öle liegt nach diesen Autoren bei wesentlich höheren Frequenzen.

E. Kirch (52a) dagegen sucht die Deutung von Kitchin und Müller weiter zu fundieren und führt die beim Kolophonium gefundenen Verluste in der Hauptsache auf Dipolorientierung zurück. Dies ist auch wahrscheinlich im Hinblick auf die außerordentlich große Zähigkeit des Kolophoniums. So zeigt z. B. die Zähigkeit in Kolophonium-Terpentinölgemischen bei 7,1° in Abhängigkeit von der Konzentration des letzteren folgenden Verlauf (Landolt-Börnstein):

0 Proz. Kolophonium 0,019
60 Proz. Kolophonium 34
80 Proz. Kolophonium $9{,}2 \cdot 10^6$
100 Proz. Kolophonium 10^{18}.

Berechnet man nun andererseits nach der Formel (11) für verschiedene charakteristische Frequenzen $1/\tau = \nu_0$ unter Annahme eines Molekülradius von 20 Å bzw. von 2 Å für 20° C die dazugehörigen Zähigkeiten (Tabelle XXVII), so zeigt ein Vergleich mit den obigen Werten, daß die bei dem Harz bei 60 Hz gefundenen Verluste durchaus auf Dipolorientierung zurückführbar sind, und daß das von Gemant (Elektrophysik der Isolierstoffe, Berlin 1930, S. 103) der Dipolabsorption zugewiesene Gebiet von 10^6–10^{12} Hz zu eng gewählt ist. Jedenfalls sind die Verhältnisse bei den technischen Isoliermaterialien noch sehr unübersichtlich und eine Klärung ist wohl nur durch das Studium von Modellsubstanzen zu erwarten.

Tabelle XXVII.

ν_0 in Hertz	η für $a = 20$ Å	η für $a = 2$ Å
1	$4 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^8$
50	$8 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^6$
10^3	$4 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^5$
10^4	40	$4 \cdot 10^4$
10^5	4	$4 \cdot 10^3$
10^6	0,4	$4 \cdot 10^2$
10^7	0,04	40
10^8	0,004	4
10^9	0,0004	0,4
10^{10}	0,00004	0,04

Literaturverzeichnis.

1) R. Abegg u. W. Seitz, Zeitschr. f. physik. Chem. **29**, 242, 1899.
1a) Ch. Albrecht, Dissertation, Dresden 1931.
1b) G. Åkerlöf, Journ. Am. Chem. Soc. **54**, 4125, 1932.
2) M. Alimova, Ann. d. Phys. (5) **9**, 176, 1931.
3) W. Anderson, Philos. Mag. (7) **13**, 986, 1932.
4) A. E. van Arkel u. J. L. Snoek, Physik. Zeitschr. **33**, 662, 1932.
5) A. Astin, Phys. Rev. **34**, 300, 1929.
6) Barkhausen, Physik. Zeitschr. **21**, 1, 1920.
6a) P. L. Bayley, Phys. Rev. (2) **40**, 120, 1932.
6b) B. M. Bloch u. J. Errera, Physik. Zeitschr. **33**, 767, 1932.
6c) H. Beck, Physik. Zeitschr. **34**, 721, 1933.
7) R. Bock, Zeitschr. f. Phys. **31**, 534, 1925.
7a) O. Betz, Ann. d. Phys. (5) **15**, 321, 1932.
8) P. Böning, Zeitschr. f. techn. Phys. **10**, 20, 1929.
8a) H. Braune u. W. Giertz, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **161**, 389, 1932.
9) E. Bretscher, Physik. Zeitschr. **32**, 765, 1931.
10) L. E. McCarty u. L. T. Jones, Phys. Rev. (2) **29**, 880, 1927.
11) F. M. Clark, Journ. Franklin Inst. **208**, 17, 1929.
12) A. R. Colley, Untersuchungen im elektrischen Spektrum von Flüssigkeiten, 1908.
12a) A. R. Colley, Physik. Zeitschr. **11**, 324, 1910.
13) Coolidge, Ann. d. Phys. **69**, 125, 1899.
13a) M. Czerny u. W. Schottky, Zeitschr. f. Phys. **78**, 220, 1932.

13b) H. J. Curtis, Phys. Rev. (2) **41**, 386, 1932.
13c) H. J. Curtis, Journ. Chem. Phys. **1**, 160, 1933.
14) W. E. Danforth jr., Phys. Rev. (2) **38**, 1224, 1931.
15) A. Deubner, Ann. d. Phys. (4) **84**, 429, 1927.
16) G. Devoto, Gazz. chim. Ital. **60**, 199 u. 208, 1930.
17) A. Dietrich, Ann. d. Phys. (4) **81**, 523, 1926.
18) F. H. Drake, G. W. Pierce u. M. T. Dow, Phys. Rev. (2) **35**, 613, 1930.
19) P. Drude, Ann. d. Phys. **58**, 1, 1896, und **61**, 466, 1897.
20) J. Errera, Journ. de phys. (6) **5**, 304, 1924.
21) J. Errera, Zeitschr. f. angew. Chem., S. 667, 1932.
22) J. Errera, Physik. Zeitschr. **29**, 426, 1928.
23) G. Falkenburg, Ann. d. Phys. **61**, 145, 1920.
24) M. Forro, Zeitschr. f. Phys. **51**, 374, 1928.
25) M. Forro, Zeitschr. f. Phys. **47**, 430, 1928.
26) E. Frankenberger, Ann. d. Phys. (5) **1**, 948, 1929.
27) E. Frankenberger, Ann. d. Phys. (4) **82**, 394, 1927.
28) R. Fürth, Zeitschr. f. Phys. **44**, 256, 1927.
29) R. Fürth, Physik. Zeitschr. **25**, 676, 1924.
29a) A. Gemant u. E. Bormann, Wiss. Veröff. d. Siemens-Konzerns **9**, 1930.
30) C. W. Gill, Rad. Rev. **2**, 450, 1921.
31) P. Girard u. P. Abadie, Comptes rend. **191**, 1300, 1930.
31a) P. Girard u. P. Abadie, Comptes rend. **195**, 119 u. 217, 1932.
32) R. Goldammer u. H. Sack, Physik. Zeitschr. **31**, 224, 1930.
33) R. Goldammer, Physik. Zeitschr. **33**, 361, 1932.
34) W. Graffunder u. R. Weber, Ann. d. Phys. (5) **9**, 887, 1931.
35) W. Graffunder u. R. Weber, Zeitschr. f. Phys. **65**, 723, 1930.
36) W. Graffunder, Ann. d. Phys. **70**, 225, 1923.
37) J. Granier, Comptes rend. **179**, 1313, 1924.
38) Grechowa, Zeitschr. f. Phys. **38**, 621, 1926.
39) Grenacher, Ann. d. Phys. **77**, 138, 1925.
40) Grützmacher, Zeitschr. f. Phys. **28**, 342, 1924.
41) F. Hamburger, Phys. Rev. **35**, 657, 1930.
42) F. Hamburger, Phys. Rev. **35**, 1119, 1930.
43) H. Harries, Journ. chem. Soc. **127**, 1049, 1925.
44) Hartshorn u. Oliver, Proc. Roy. Soc. (A) **123**, 664, 1929.
45) W. Heim, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **30**, 160 u. 176, 1927.
46) W. Heim, Arch. sc. phys. et nat. (5) **9**, 366, 1927.
47) F. Holborn, Zeitschr. f. Phys. **6**, 328, 1921.
48) Hyslop u. Carman, Phys. Rev. **15**, 243, 1920.
49) J. H. L. Johnston u. J. W. Williams, Phys. Rev. (2) **34**, 1483, 1929.
50) Th. V. Jonescu, Comptes rend. **191**, 1436, 1930.
51) K. Iwanow, Ann. d. Phys. **65**, 481, 1921.
51a) S. E. Kamerling u. C. P. Smyth, Journ. Am. Chem. Soc. **55**, 462, 1933.
51b) B. Kalkner, Dissertation, Darmstadt 1932.
52) F. G. Keyes u. I. G. Kirkwood, Phys. Rev. (2) **37**, 202, 1931.
52a) E. Kirch, Elektrotechn. Zeitschr. **53**, 931, 958 u. 1007, 1932.
53) E. Kirch u. W. Riebel, Arch. f. Elektrot. **24**, 353 u. 553, 1930.
54) D. W. Kitchin u. H. Müller, Phys. Rev. (2) **32**, 979, 1928.
54a) D. W. Kitchin, Journ. Am. Inst. Electr. Eng. **48**, 281, 1929.
55) H. Klumb, Physik. Zeitschr. **33**, 445, 1932.
56) L. Kockel, Ann. d. Phys. **77**, 417, 1925.
57) H. Kühlewein, Zeitschr. f. techn. Phys. **10**, 280, 1929.
57a) L. P. Latini u. J. Ranzi, Boll. Soc. Enstach. **31**, 39, 1933.
58) R. T. Lattey, O. Gatty u. W. G. Davies, Phil. Mag. (7) **12**, 1019, 1931.
59) R. W. Lunt u. M. A. Govinda Rau, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 213, 1930.
59a) R. Luthi, Helv. phys. acta **6**, 139, 1933.
60) J. Malsch, Physik. Zeitschr. **33**, 19, 1932.
61) J. Malsch, Physik. Zeitschr. **33**, 383, 1932.
62) J. Malsch, Ann. d. Phys. (5) **12**, 865, 1932.
63) N. Marinesco, Comptes rend. **192**, 625, 1931.
63a) N. Marinesco, Kolloidzeitschr. **58**, 285, 1932.
64) Matsurka, Sci. Rep. Tôkohu Imp. Univ. **14**, 445, 1925.
65) E. May u. H. Schäfer, Zeitschr. f. Phys. **73**, 452, 1931.
66) J. Mazur, Nature **128**, 761, 1931.
67) Meyer, Ann. d. Phys. **75**, 801, 1924.
68) G. Mie, Physik. Zeitschr. **27**, 792, 1926.
69) J. B. Miles u. H. P. Robertson, Phys. Rev. (2) **40**, 583, 1932.
70) O. Milicka u. A. Slamer, Ann. d. Phys. (5) **8**, 663, 1931.
71) San-ichiro Mizushima, Proc. Imp. Ac. Tokyo **5**, 15, 1929.
72) San-ichiro Mizushima, Proc. Imp. Ac. Tokyo **4**, 205, 1928.
73) San-ichiro Mizushima, Scient. Papers Inst. phys. chem. Tokyo **5**, 201, 1927.
74) San-ichiro Mizushima, Scient. Papers Inst. phys. chem. Tokyo **9**, 209, 1928.
75) San-ichiro Mizushima, Physik. Zeitschr. **28**, 418, 1927.
76) San-ichiro Mizushima, Bul. Chem. Soc. Japan. **1**, 47, 83, 115, 143 u. 163, 1926.
78) W. Möbius, Ann. d. Phys. **62**, 293, 1920.
79) S. O. Morgan u. H. H. Lowry, Journ. phys. Chem. **34**, 2385, 1930.
79a) S. O. Morgan, N. A. Yager u. A. W. White, Journ. Am. Chem. Soc. **55**, 2171, 1933.
80) S. O. Morgan u. A. H. White, Journ. Franklin Inst. **213**, 313, 1932.
80a) E. Murphy u. H. Lowry, Journ. phys. Chem. **34**, 598, 1930.
80b) A. Nikuradse, Physik. Zeitschr. 33, 553, 1932.
80c) H. Müller, Physik. Zeitschr. **34**, 689, 1933.
81) N. Novolsilzew, Ann. d. Phys. (5) 2, 515, 1929.
81a) G. Oplatka, Helv. phys. acta **6**, 198, 1933.
82) L. S. Ornstein u. G. J. D. J. Willemse, Zeitschr. f. techn. Phys. **11**, 345, 1930.
83) W. Orthmann, Ann. d. Phys. (5) 9, 537, 1931.
84) G. Potapenko, Verh. des wissensch. Forsch.-Inst. f. Physik der 1. Moskauer Staatsuniv., Heft 6, 1926.
85) W. F. Powers u. I. C. Hubbard, Phys. Rev. **15**, 535, 1920.
86) W. R. Pyle, Phys. Rev. (2) **38**, 1057, 1931.
87) H. H. Race, Phys. Rev. (2) **37**, 430, 1931.

88) H. H. Race, Phys. Rev. (2) **40**, 124, 1932.
89) W. J. Romanoff, Physik. Zeitschr. **28**, 770, 1927.
89a) W. J. Romanoff, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. (Phys. Teil) **58**, 537, 1926.
90) E. Rückert, Ann. d. Phys. **55**, 151, 1918.
91) Rukop, Ann. d. Phys. **42**, 485, 1913.
92) M. Sauzin, Comptes rend. **171**, 164, 1920.
93) Sayce u. Briscoe, Journ. chem. Soc. **127**, 315, 1925.
93a) H. Schaefer, Zeitschr. f. Phys. **77**, 117, 1932.
94) S. Scheremetzinskaja, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. (Phys. Teil) **59**, 499, 1927.
95) E. Schrödinger, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**, 1167, 1913.
95a) Seeberger, Ann. d. Phys. (5) **16**, 77, 1933.
96) C. P. Smyth u. W. N. Stoops, Journ. Am. Chem. Soc. **51**, 3312, 1929.
97) C. P. Smyth u. W. N. Stoops, Journ. Am. Chem. Soc. **51**, 3330, 1929.
97a) C. P. Smyth u. C. S. Hitchcock, Journ. Am. Chem. Soc. **54**, 4631, 1932.
97b) C. P. Smyth u. C. S. Hitchcock, Journ. Am. Chem. Soc. **55**, 1830, 1933.
98) C. P. Smyth, S. O. Morgan u. J. C. Pryce, Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 1536, 1928.
98a) J. L. Snoek, Physica **12**, 234, 1932.
99) G. C. Southworth, Phys. Rev. (2) **23**, 631, 1924.
99a) M. J. O. Strutt, Arch. f. Elektrotechn. **25**, 715, 1931.
100) F. L. Talbott, Phys. Rev. (2) **33**, 641, 1929.
101) J. D. Tear, Phys. Rev. **21**, 611, 1923.
102) K. Theodortschick, Physik. Zeitschr. **23**, 344, 1922.
103) C. B. Thwing, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 286, 1894.
104) G. Todesco, Nuovo Cimento **8**, 45, 1931.
104a) G. Todesco, Nuovo Cimento **9**, 125, 1932.
105) B. Voigt, Zeitschr. f. Phys. **44**, 70, 1927.
106) Waibel, Ann. d. Phys. **72**, 161, 1923.
107) R. Weber, Zeitschr. f. Phys. **70**, 706, 1931.
107a) J. Weigle u. R. Luthi, Arch. sciences phys. et nat. **5**, 14, 1932.
107b) J. Weigle u. R. Luthi, Nature **131**, 327, 1933.
107c) J. Weigle, Helv. phys. acta **6**, 68, 1933.
108) R. Weichmann, Physik. Zeitschr. **22**, 535, 1921.
109) R. Weichmann, Ann. d. Phys. **66**, 501, 1921.
109a) A. H. White u. S. O. Morgan, Physics **2**, 313, 1932.
110) S. Whitehead, Phil. Mag. (7) **9**, 865, 1930.
110a) J. B. Whitehead, Physics **2**, 82, 1932.
111) H. Wintsch, Helv. phys. acta **5**, 126, 1932.
112) J. W. Williams, Journ. Franklin Inst. **211**, 581, 1931.
112a) J. W. Williams, Phys. Rev. (2) **41**, 386, 1932.
113) Williams u. Krchma, Journ. Am. Chem. Soc. **48**, 1888, 1926; **49**, 1676, 1927; **49**, 2408, 1927; **49**, 2416, 1927.
114) Williams u. Ogg, Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 94, 1928.
115) J. W. Williams u. J. L. Oncley, Journ. Rheology **2**, 271, 1932.
115a) J. W. Williams u. J. L. Oncley, Physics **3**, 314, 1933.
116) J. Wyman jr., Journ. Am. Chem. Soc. **53**, 3292, 1931.
117) J. Wyman jr., Phys. Rev. (2) **35**, 623, 1930.
118) K. Zakrzewski, Bull. Int. Ac. Polon. Sciences Lettres, Serie A, 489, 1927.
119) C. T. Zahn, Phys. Rev. (2) **38**, 521, 1931.

(Eingegangen November 1933.)

ZUSCHRIFTEN.

Monochromatisierung von Lichtfiltern mit Hilfe der Rotationspolarisation.

Von K. Wilde.

Ein paralleles Bündel linear polarisierten Lichtes gehe durch ein Filter mit bei λ_1 und λ_2 liegenden Absorptionskanten. Ferner gehe das Licht durch eine senkrecht zur Achse geschliffene Quarzplatte oder durch einen Satz solcher Platten. Die Dicke der aktiven Schicht sei so bemessen, daß die austretenden Schwingungen λ_1 und λ_2 eine Rotationsdispersion von 180° aufweisen. Die hierzu erforderliche Dicke der Quarzschicht beträgt $180°/\delta_2 - \delta_1$, wenn δ_1 und δ_2 die Drehungen für λ_1 und λ_2 in einer 1 mm dicken Quarzplatte bedeuten. Durch ein passend eingestelltes Nicolsches Prisma ist es möglich, die Schwingungen λ_1 und λ_2 auszulöschen. Bei spektraler Zerlegung des durchgegangenen Lichtes sieht man dann an den Grenzen des Filterspektrums Absorptionsstreifen, die das Filterspektrum einschränken.

Die Dicke der Quarzschicht, wie sie sich aus der Berechnung ergibt, kann durch Probieren noch etwas vergrößert werden. Durch eine solche Vergrößerung erreicht man ein Näherrücken der Absorptionsstreifen, d. h. eine bessere Monochromatisierung.

Zur Beurteilung der erreichten Monochromatisierung ist es zweckmäßig, an Stelle des Nicolschen Prismas ein doppeltbrechendes Prisma als Analysator zu verwenden. Bei passender Einstellung des doppeltbrechenden Prismas entstehen zwei sich teilweise überlagernde Bilder. Man beobachtet dann erstens ein Spektrum mit einem dunklen Streifen in der Mitte (Lichtbild). Ferner ein Spektrum, das durch Absorptionsstreifen an den Grenzen eingeschränkt ist und welches das Spektrum des monochromatisierten Filters darstellt. Schließlich beobachtet man das durch Überlagerung der beiden genannten Spektren entstandene unveränderte Filterspektrum.

Das Lichtbild ist mit Hilfe des grünen ε-Wratten-Filters angefertigt worden. Das Spektrum dieses Filters umfaßt das Gebiet von 510—565 $\mu\mu$. Die entsprechenden Drehungen der Polarisationsebene betragen 29,5° und 23,6°. Zur Monochromatisierung braucht man also eine 30,5 mm dicke Quarzschicht. Bei der Herstellung des Lichtbildes wurde eine 31 mm dicke Schicht benutzt.

Die Anregung zu vorliegenden Beobachtungen gab eine Arbeit von R. W. Wood über die Trennung eng benachbarter Spektrallinien (Physik. Zeitschr. **15**, 313, 1914). Wie beim Woodschen Verfahren, so spielt auch hier die Größe der verwendeten Lichtquelle eine Rolle (E. Gaviola und Peter Pringsheim, Zeitschr. f. Phys. **78**, 211, 1932). Eine Bogenlampe oder eine Punktlampe ist jedoch als Lichtquelle für den vorliegenden Zweck klein genug.

Das Verfahren dürfte in erster Linie zur Monochromatisierung solcher Lichtfilter dienen, die nur ein sehr schmales Spektralgebiet umfassen und die infolgedessen sich nicht durch Zusammenstellen mit anderen Filtern weiter monochromatisieren lassen.

Tartu, Dorpat (Estland).

(Eingegangen 15. Mai 1934.)

BESPRECHUNGEN.

Abridged Scientific Publications from the Kodak Research Laboratories. Volume XV 1931—1932. VIII und 311 S. New York 1933. Eastman Kodak Comp. Rochester.

Der 15. Band des Sammelwerkes von Veröffentlichungen, die das Forschungslaboratorium der Kodak in Rochester herausgibt, ist soeben erschienen. Es enthält wie seine Vorgänger eine wertvolle Zusammenstellung von zum Teil abgekürzten Abhandlungen dieses Laboratoriums aus den Jahren 1931—1932, wie sie in ausländischen, vornehmlich amerikanischen wissenschaftlichen Zeitschriften wie auch in deutschen photographischen Fachblättern u. a., im Bericht über den VIII. Internationalen Photographischen Kongreß zu Dresden 1931 veröffentlicht wurden.

Der Band wird besonders das Interesse der Spezialisten auf photographischem und kinematographischem Gebiete hervorrufen. Jedenfalls bildet er, angesichts der wissenschaftlichen und technischen Bedeutung, die ihm innewohnt, wiederum eine wichtige Bereicherung der Fachliteratur.

Rzymkowski.

H. Haalck, Lehrbuch der angewandten Geophysik. Mit 142 Textfiguren und 6 Tafeln. 8°. VII und 376 S. Berlin 1934. Gebrüder Borntraeger. Geh. RM 24.—, geb. RM 26.—.

Das Lehrbuch will „dem Praktiker in erster Linie" in „nicht zu schwierig" gehaltener Form sämtliche Verfahren der geophysikalischen Aufschlußmethoden einheitlich darstellen. Es werden umfassend die gravimetrischen, magnetischen, elektrischen, seismischen und radioaktiven Aufschlußmethoden behandelt. Außer den physikalisch-geologischen Grundlagen und der nötigen Instrumentenkunde weist das Buch besonders für den praktisch arbeitenden Feldgeophysiker sehr gut ausgewählte Anwendungsbeispiele auf.

Für den Physiker sind wegen der notwendigen Rücksichtnahme auf den Geologen manche Darstellungen etwas kurz (z. B. S. 318/19 Erschütterungsmesser, auch nicht ganz einwandfrei). Mitunter ist das Historische überbetont (besonders S. 24 ff.).

Wenn auch die Entwicklung der angewandten Geophysik noch lange nicht abgeschlossen ist, so bildet die gründliche Darstellung mit ihrer reichen Literaturzusammenstellung ein willkommenes Lehr- und Nachschlagebuch, das besonders in der Praxis viel Anklang finden wird. Neben zahlreichen eigenen Untersuchungen findet man auch viele Arbeiten berücksichtigt, die sonst nur schwer zugänglich sind. Druck und Ausstattung sind vorzüglich.

O. Meißer.

Nachrichten.

Habilitiert: An der Universität Hamburg Dr. Henry Albers für Chemie.

Ernannt: Der ord. Professor der anorganischen Chemie an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Robert Schwarz in gleicher Eigenschaft an der Universität Königsberg, der a. o. Professor an der Universität Jena Dr. Carl Wagner zum planmäßigen a. o. Professor für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt, der frühere a. o. Professor an der Universität Bonn Dr. Heinrich Rheinboldt zum ord. Professor für Chemie und Direktor des chemischen Instituts an der Staatsuniversität Sao Paulo (Brasilien).

Ehrung: Der französische Physiker Maurice de Broglie wurde zum Mitglied der Académie française gewählt.

Vom Lehramt zurück: Der Direktor des Observatoriums in Neuchâtel, Privatdozent für Astrophysik an der dortigen Universität, Dr. Louis Arndt, der ord. Professor für Mechanik und flugtechnische Aerodynamik an der Technischen Hochschule Aachen Dr. Theodor v. Kármán, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Jena Geh. Hofrat Dr. Robert Haussner.

Gestorben: Der frühere Präsident der Universität von North Carolina in Chapel Hill und Professor der Chemie daselbst Dr. Francis P. Venable, der frühere ord. Professor der Chemie an der Universität Bern Dr. Joseph Tambor, der ord. Professor für Kraftfahrzeugwesen an der Technischen Hochschule Dresden Dipl. Ing. Otto Wawrziniok.

Gesuche.

Theoretischer
Physiker
habilitiert, sucht planmäßige Assistentenstelle oder geeignete Tätigkeit in **Forschungslaboratorium.** Angebote u. **S. H. 51** an den Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, erbeten.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.